CHEMJA ORGANICZNA

DR. LEON MARCHLEWSKI
PROFESOR UNIWERSYTETU JAGIELLOŃSKIEGO

CHEMJA ORGANICZNA

WYDANIE DRUGIE POPRAWIONE I UZUPEŁNIONE

WYDANO Z ZASIŁKU ZWROTNEGO MINISTERSTWA W. R.
I OŚWIECENIA PUBLICZNEGO

KRAKÓW
SKŁADY GŁÓWNE:
W KASIE IM. MIANOWSKIEGO W WARSZAWIE, NOWY ŚWIAT 72
W KSIĘGARNIACH GEBETHNERA I WOLFFA
WARSZAWA — KRAKÓW — LUBLIN — ŁÓDŹ — POZNAŃ — WILNO — ZAKOPANE
1924.

Drukarnia Uniwersytetu Jagiellońskiego pod zarządem Józefa Filipowskiego.

Pamięci

pierwszego mego nauczyciela chemji

Napoleona Milicera

pracę tę poświęcam

Autor.

Przedmowa do wydania pierwszego.

Pisząc niniejszy podręcznik, kierowałem się potrzebami moich słuchaczów uczniów medycyny. Chemja stosowana odgrywa w nowoczesnej medycynie tak wybitną rolę, że gruntowne przygotowanie przyszłego lekarza w zakresie wszystkich gałęzi chemji, a organicznej przedewszystkiem, jest nieodzowne. Podręcznik uwzględnia dlatego wszystkie lepiej zbadane działy tej nauki. Na stronę czysto teoretyczną nie kładłem szczególnego nacisku dlatego, że przed pięciu laty wydałem rzecz specjalnie teorjom chemji organicznej poświęconą [1]), do której odsyłam czytelnika, pragnącego wiadomości w tym zakresie uzupełnić. Czysto eksperymentalnej stronie, jak opisowi sposobu wykonywania analiz, także nie poświęciłem dużo miejsca, gdyż jest w przygotowaniu podręcznik, który uwzględni metodykę doświadczalną szczegółowo. Co się tyczy słownictwa, to wobec braku narazie jakichkolwiek uchwał obowiązujących, posługiwałem się nazwami związków powszechnie po części w galicyjskiej, po części w warszawskiej literaturze chemicznej używanemi.

Kraków w sierpniu 1910 r.

Autor.

---

[1]) Teorje metody badania współczesnej chemji organicznej. Kraków 1905.

Przedmowa do wydania drugiego.

Wydanie niniejsze „Chemji organicznej“ nie różni się zasadniczo w układzie od wydania poprzedniego. Trzymałem się i tym razem zasady aby nie przeciążać czytelnika materjałem teoretycznym, a natomiast starałem się wpoić przekonanie, że do zrozumienia całokształtu chemji organicznej wystarcza tak niezmiernie prosta koncepcja formalna jaką jest wartościowość pierwiastków. Wystarcza ona w głównych zarysach do zespolenia wszystkich ciał organicznych i wyprowadzenia ich z podstawowego węglowodoru metanu. Poglądy potrzebne do pogłębienia zasadniczych pojęć charakteryzowałem krótko tam, gdzie do zrozumienia materjału okazała się potrzeba, natomiast wystrzegałem się rozmyślnie rozdziałów poświęconych ujęciu zaokrąglonemu poszczególnych koncepcyj. Wieloletnia już praktyka pedagogiczna przekonała mnie, że tylko tak należy elementarny wykład chemji organicznej, nawet w zakresie studjów uniwersyteckich traktować. Nie chcę przez to powiedzieć, aby podręcznik niniejszy mógł wszystkie potrzeby studjującego zadowolnić. Przeciwnie podręcznik traktuje organiczną chemję przeważnie z punktu widzenia syntezy, analizę zaś uwzględnia tylko w nieznacznym stopniu, przygotowuje jednak czytelnika do tego aby analizę i jej metodę zrozumieć a potem nauczyć stosować. Uważam więc podręcznik niniejszy za wstęp do moich „Teoryj i metod badania chemji organicznej“, pracy którą pisałem z szczególnem zamiłowaniem. O ile uda mi się podręcznik wspomniany przygotować do drugiego wydania, będę mógł mieć przeświadczenie, że spełniłem wobec słuchaczów moich także obowiązek pisarski. Zadaniem uczniów moich, których szereg zajmuje już wybitne stanowiska naukowe w Polsce, jak również młodszych kolegów z innych szkół pochodzących, powinno być opracowanie wspólnemi siłami wielkiej Chemji organicznej, któraby mogła być uważana za

dzieło źródłowe na podobieństwo wydawnictw zagranicznych, dzieło uzupełniane w miarę potrzeby monografjami, uwzględniającemi najnowsze postępy. Tylko w ten sposób będziemy mogli wyemancypować się z pod wpływów niezawsze objektywnej książki zagranicznej.

Technikę eksperymentowania pominąłem niemal w zupełności. Mogłem to uczynić wobec pojawienia się polskiego przekładu doskonałego podręcznika Gattermanna, p. t. „Preparatyka chemiczna organiczna“ (1922) i drugiego wydania mojego „Podręcznika do badań fizjologiczno-chemicznych“ (1923).

Słownictwo zachowałem w zasadzie takie same jak w pierwszem wydaniu. Przejąłem jednak sporo propozycyj poczynionych przez komisję słownictwa chemji organicznej I-szego Zjazdu chemicznego w Warszawie w roku 1923. Pewne odchylenia od tych propozycyj tłumaczą się okolicznością, że druk kilku arkuszy dzieła był już ukończony przed Zjazdem. Świadom też jestem pewnych niekonsekwencyj, zwłaszcza w słownictwie zasad i węglowodorów aromatycznych które się tłumaczą obawą spowodowania zbyt rewolucyjnych zmian w początkowej erze utrwalania naszego słownictwa.

Panu Dr. J. Roblowi, adjunktowi Zakładu Chemji Lekarskiej Uniw. Jagiell., serdecznie dziękuję za pomoc przy wykonywaniu korekty.

W Krakowie 5 stycznia 1924 r.

Autor.

SPIS RZECZY.

B. Węglowodory nienasycone: alkeny, alkiny, alkadieny i ich pochodne.

Dalszy ciąg części A.

CZĘŚĆ DRUGA.

CZĘŚĆ TRZECIA

CIAŁA HETEROCYKLOWE.

A. Związki jedno-heterocyklowe

B. Związki poliheterocyklowe.

C. Alkaloidy roślinne.

CZĘŚĆ CZWARTA

CZĘŚĆ PIĄTA.

Związki o budowie nieznanej.

WSTĘP.

Chemja organiczna zajmuje się, w przeciwstawieniu do chemji nieorganicznej, wyłącznie związkami węgla. Pierwotna nazwa chemji organicznej pochodzi z czasów, gdy przypuszczano, że związki węgla, z wyjątkiem najprostszych, jak tlenek węgla lub bezwodnik węglowy, produkowane być mogą jedynie przez organizmy żyjące i to pod wpływem specjalnej energji, t. zw. siły życiowej. Odkrycia wykonane w pierwszej ćwierci ubiegłego wieku przekonały, że pogląd ten jest mylny. Otrzymano mianowicie naprzód alkohol (spirytus), potem mocznik z ciał t. zw. nieorganicznych, drogą bardzo prostych przemian. Zasadniczej więc różnicy między materjałem naukowym chemji organicznej i nieorganicznej niema, tem bardziej, że teoretyczne podstawy nowoczesnej chemji, zdobyte głównie w badaniu ciał nieorganicznych, mają pełną wartość w zakresie badań związków organicznych.

Pomimo to dawno praktykowany rozdział obu gałęzi chemji jest zupełnie słuszny, albowiem po pierwsze związków węgla znamy bez porównania więcej, aniżeli związków innych pierwiastków, a po drugie, ponieważ związki węgla, dzięki specjalnej naturze tego pierwiastka, okazują pewne cechy i zjawiska, które w szeregu ciał nieorganicznych spotyka się bardzo rzadko.

Głównym powodem dla którego węgiel jest zdolny wytwarzać tak liczne i różnorodne związki, jest zdolność jego atomów kojarzenia się z sobą wielokrotnie, przyczem wytwarzają się mniej lub więcej skomplikowane ugrupowania, w których tylko część wartościowości zużywa się na łączenie atomów węgli między sobą a pozostałe służyć mogą do przyłączania innych atomów lub grup atomowych. Niektóre inne pierwiastki wprawdzie także mają tę zdolność, ale rozwiniętą w znacznie mniejszym stopniu. Przypominamy np. chlorek rtęciawy lub miedziawy, którym nadają wzory Cl—

Hg—Hg—Cl względnie Cl—Cu—Cu—Cl, w których przypuszcza się istnienie dwu atomów metalu sprzęgniętych z sobą zapomocą części wartościowości, podczas gdy pozostałe wartościowości przyłączają atomy chloru. Związki organiczne u których podobny układ dwuatomowy węgla C—C istnieje, należą do najprostszych, a związki zawierające w postaci t. zw. szkieletu ugrupowanie 10 atomów węgli lub nawet więcej bynajmniej nie należą do rzadkości.

Jakościowe i ilościowe badanie składu ciał organicznych.

Badanie ciał organicznych rozpoczynać się musi od badania ich składu. Niektóre związki tego rodzaju są bardzo proste, zawierają oprócz węgla tylko jeden inny pierwiastek, inne znów są bardzo skomplikowane i mogą zawierać kilka różnych pierwiastków.

O obecności węgla w badanym związku można się przekonać na tej zasadzie, że wszystkie związki węgla, spalone w atmosferze tlenu, dają bezwodnik węglowy, który zapomocą reakcyj jonowych kwasu węglowego łatwo można wykryć. Wodór zawarty w związkach organicznych przemienia się w tych warunkach w wodę, której obecność można również łatwo stwierdzić. Więcej zachodu wymaga badanie na azot, siarkę, fosfor i chlorowce związków organicznych.

Azot wielu związków organicznych wydziela się w postaci amonjaku przy ogrzewaniu ich z wapnem sodowem lub kwasem siarkowym. Najpewniejsza jest jednak próba Lassaigne'a. Polega ona na tem, że związki zawierające azot dają przy ogrzewaniu z metalicznym potasem cyjanek potasu, którego obecność można stwierdzić przez przemianę w błękit pruski.

W tym celu umieszcza się gorącą jeszcze rurkę w moździerzu zawierającym nieco wody; rurka pęka a cyjanek potasu ulega rozpuszczeniu. Po roztarciu całości dodaje się parę kropli roztworu soli żelazawej i żelazowej a potem nieco kwasu solnego. Jeżeli był obecny cyjanek potasu, utworzy się osad błękitu pruskiego.

Chlorowce wydzielają się, w postaci połączeń z wapnem, przy ogrzewaniu ciał organicznych z wapnem palonem. Inna reakcja, bardzo czuła, polega na ogrzewaniu ciał badanych z tlenkiem miedziowym w płomieniu palnika Bunsena. W tych warunkach chlorowce wytwarzają z miedzią łatwo lotne połączenia, zabarwiające płomień na zielono. Siarkę wykrywa się na tej zasadzie, że ciała organiczne, stopione z metalicznym sodem, wytwarzają, w razie

zawartości siarki, siarczek sodu, którego obecność zdradza się powstaniem czarnej plamy na blaszce srebrnej pod wpływem wodnego ekstraktu otrzymanego stopu. Inna metoda polega na utlenianiu ciała z kwasem azotowym w wysokich temperaturach w naczyniach zamkniętych. Siarka w tych warunkach przemienia się w kwas siarkowy, którego obecność można stwierdzić zapomocą reakcyj jonowych. W podobny sposób wykrywa się fosfor, który pod wpływem kwasu azotowego w wysokich temperaturach utlenia się na kwas fosforowy.

Po stwierdzeniu jakościowego składu badanego ciała przystępuje się do oznaczenia ilościowego składu, t. j. stosunku ilościowego, w jakim pierwiastki się znajdują. Najprościej przedstawia się zadanie w przypadku ciała, zawierającego tylko węgiel i wodór, lub węgiel, wodór i tlen. Węgiel i wodór oznacza się jednocześnie w jednej operacji, zapomocą t. zw. analizy elementarnej. Polega ona na spaleniu ciała w prądzie powietrza lub tlenu z współudziałem ciał utleniających, jak tlenku miedziowego lub chromianu ołowiawego. Węgiel przemienia się przytem w bezwodnik węglowy, a wodór w parę wodną. Gazy te wytworzone z pewnej ilości ciała badanego absorbuje się, w miarę ich wytwarzania się, w naczyniach specjalnej konstrukcji, zawierających stężony roztwór wodzianu potasowego i chlorek wapniowy. Przybytek na wadze tych naczyń daje pojęcie o ilości bezwodnika węglowego i pary wodnej utworzonych przy spaleniu substancyj. Jeżeli ciało badane zawiera obok C i H jeszcze azot i siarkę, wtedy analiza elementarna jest więcej skomplikowaną. Trzeba uwzględnić fakt, że azot przy spaleniu ciał organicznych może częściowo przemienić się w dwutlenek azotu NO_2, który zaabsorbuje się przez naczynie absorbujące po części wraz z wodą, po części wraz z bezwodnikiem węglowym, okoliczność, która wpłynie oczywiście bardzo niekorzystnie na otrzymany rezultat. Chcąc przeciwdziałać temu źródłu błędów, modyfikuje się zwykłą elementarną analizę w ten sposób, że gazy wytworzone przy spaleniu przepuszcza się przez warstwę ciała redukującego n. p. przez siatkę z miedzi, która spowoduje redukcję NO_2 na N. Wytworzony w ten sposób azot nie spowoduje żadnej zmiany w naczyniach absorpcyjnych. Obecność chlorowców lub siarki również zmusza do pewnych modyfikacyj klasycznej analizy. W tym przypadku zamiast tlenku miedziowego, używa się najlepiej chromianu ołowiawego. Chlorowce stają się wtedy nieszkodliwe dzięki wytwarzaniu się

trudnolotnych połączeń z ołowiem, a siarka wytworzy nielotny siarczan ołowiawy. Jeżeli związek zawiera obok węgla i wodoru chlorowce, siarkę i azot, wtedy spalenie wykonywa się z pomocą chromianu ołowiawego, a wytworzony tlenek NO_2 redukuje zapomocą warstwy siatki miedzianej. Elementarną analizę opracował głównie Liebig. Azot w organicznych związkach oznacza się najdokładniej zapomocą metody Dumasa. Polega ona również na spaleniu badanego ciała zapomocą ciał utleniających, szczególnie zapomocą tlenku miedziowego, zredukowaniu NO_2 na azot i mierzeniu tego ostatniego w odpowiednich aparatach mierniczych. Z objętości wydzielonego w eksperymencie azotu i znanego ciężaru właściwego tego gazu oblicza się jego masę.

Chlorowce, siarkę i fosfor oznacza się najlepiej zapomocą metody Cariusa. Polega ona na ogrzewaniu badanego ciała z kwasem azotowym w zamkniętych rurach do wysokich temperatur. W razie oznaczenia chlorowców dodaje się jednocześnie azotanu srebrowego, a chlorowce w tym razie wydzielą się w postaci połączeń ze srebrem. Siarka natomiast i fosfor przemieniają się w odpowiednie kwasy, które oznacza się ilościowo zapomocą zwykłych metod grawimetrycznych.

Na zasadzie składu procentowego badanego ciała, oznaczonego zapomocą powyższych metod, można obliczyć wzór empiryczny, który pouczy o najmniejszej ilości atomów poszczególnych pierwiastków, wchodzących w skład danego związku. Następujące przykłady to wyjaśnią.

1) 0·2000 g badanego ciała dały 0·4604 g CO_2 i 0·0662 g H_2O
2) 0·2028 „ „ „ „ 0·4670 „ „ i 0·0644 „ „

Zważywszy, że w 44 częściach CO_2 znajduje się 12 części na wagę węgla, a w 18 częściach H_2O — 2 części wodoru, należy wartości otrzymane bezwodnika węglowego i wody pomnożyć przez $\frac{12}{44} = \frac{3}{11}$, względnie $\frac{2}{18} = \frac{1}{9}$, ażeby otrzymać odpowiadające im wartości węgla i wodoru. Po wykonaniu tego rachunku otrzymamy: w przypadku analizy pierwszej:

0·12557 C i 0·00736 H czyli 62·79% i 3·67% H

a drugiej:

0·12737 g C i 0·00716 H czyli 62·80% C i 3·53% H.

Średnio więc badane ciało zawierało 62·795% C i 3·60% H. Ponieważ zaś oprócz węgla i wodoru nie wykryto powyżej podanemi metodami żadnego innego pierwiastka, więc okoliczność, że suma wartości proc. wodoru i węgla nie wynosi 100, dowodzi, że ciało badane zawierało jeszcze tlen, mianowicie 100 — (62·795 + + 3·600) = 33·605% tlenu.

W celu wyznaczenia stosunku atomowego w badanem ciele na podstawie powyższych wyników analizy, należy podzielić liczby procentowe przez masy atomowe. Otrzymamy:

C 5·33 H 3·600 O 2·100.

Uwzględnijmy dalej, że badane ciało nie może zawierać mniej niż jeden atom każdego z powyższych pierwiastków i że ilość atomów musi przedstawiać się przez liczby całe. W celu dojścia do liczb całych podzielimy powyższe liczby stosunkowe przez najmniejszą, mianowicie 2·100, otrzymamy wtedy:

C 2·492 H 1·714 O 0·1000.

Wreszcie przekonamy się, że jedynie mnożąc powyższy stosunek przez 6, otrzymamy dla C i H wartości bliskie liczb całych, mianowicie:

C 14·952 H 10·284 O 6·000.

które prowadzą do wzoru:

$$C_{15} H_{10} O_6.$$

Jeżeli teraz odwrotnie, na zasadzie powyższego wzoru obliczymy procentowy skład. otrzymamy 62·93% C 3·49% H, a więc wartości dostatecznie zbliżone do faktycznie przez eksperyment stwierdzonych.

Zupełnie tak samo postępuje się przy obliczaniu wzorów ciał więcej skomplikowanych, zawierających azot, siarkę, chlorowce itd.

Wzory według tej metody wyprowadzone noszą nazwę *empirycznych* i nie przesądzają niczego o istotnej masie molekularnej badanego ciała, dowodzą jedynie, że ta ostatnia nie może być mniejszą od wartości na zasadzie wzoru empirycznego obliczonej. Wzór powyżej podany odpowiada masie molekularnej: $(15 \times 12) + (10 \times 1) + + (16 \times 6) = 286$; liczba ta przedstawia minimum masy molekularnej, która w rzeczywistości może być 2, 3 lub n razy większą. Empiryczne więc wzory powinny być właściwie pisane w sposób

następujący $(C_n H_m O_p)_x$, przyczem x nie może być mniejsze od jednostki.

Prawdziwą masę molekularną oznacza się zapomocą metod fizycznych, opartych na prawach Avogadra i van't Hoffa. Według pierwszego masy molekularne dwu ciał stoją w stosunku gęstości ich pary:

$$m : m_1 = d : d_1.$$

A ponieważ masy molekularne sprowadza się do masy cząsteczkowej wodoru, która $= 2$, więc otrzymamy

$$m = \frac{2}{d_1} d$$

gdzie d_1 oznacza gęstość wodoru w odniesieniu do powietrza, czyli 0·06925. Zatem

$$m = 28{\cdot}87\ d.$$

W równaniu tem d oznacza gęstość pary badanego ciała, którą można oznaczyć eksperymentalnie zapomocą metody Dumasa, Hofmanna lub W. Meyera.

Znacznie częściej stosuje się obecnie metodę wyznaczania mas cząsteczkowych, opartych na prawach ciśnienia osmotycznego rozcieńczonych roztworów, odkrytych przez Raoulta, a teoretycznie uzasadnionych przez van't Hoffa. W jednakowych temperaturach prężność pary roztworu (f') jest mniejsza niż prężność pary rozpuszczalnika (f), dlatego też roztwory wrą w temperaturach wyższych niż rozpuszczalnik. Zmniejszenie prężności pary, spowodowane przez rozpuszczenie ciała obcego w rozpuszczalniku stoi w stosunku prostym do ilości rozpuszczonego ciała, zgodnie z równaniem:

$$\frac{f - f'}{f} = kg$$

gdzie k oznacza stosunkowe obniżenie prężności $\left(\frac{f-f'}{f}\right)$ w przypadku 1% roztworu, a g koncentrację (ilość gramów rozpuszczonego ciała w 1000 gr. rozpuszczalnika). Równocząsteczkowe roztwory, t. j. zawierające w równych ilościach rozpuszczalnika gramocząsteczki rozpuszczonego ciała, wykazują identyczne stosunkowe obniżenie prężności pary, czyli innemi słowy t. zw. cząsteczkowe obniżenie prężności jest wartością stałą:

$$M\frac{f-f'}{f}=\text{const.}$$

Badając następnie stosunkowe obniżenia prężności różnych rozpuszczalników przekonano się, że są one jednakowe, jeżeli te same ilości jednego ciała rozpuści się w równocząsteczkowych ilościach dwu różnych rozpuszczalników. Ogólnie mówiąc: zmniejszenie prężności pary tak się ma do prężności pary rozpuszczalnika, jak ilość cząsteczek rozpuszczonego ciała do sumy cząsteczek rozpuszczalnika i rozpuszczonego ciała:

$$\frac{f-f'}{f}=\frac{n}{n+N}$$

Jeżeli wreszcie w równaniu powyższem wstawimy zamiast n i N spółczynniki $\frac{g}{m}$ i $\frac{G}{M}$ gdzie g oznacza ciężar rozpuszczonego ciała, a m jego masę molekularną, G zaś ciężar rozpuszczalnika, a M jego masę molekularną, otrzymamy:

$$\frac{f-f'}{f}=\frac{\frac{g}{m}}{\frac{G}{M}}$$

$$\frac{gG}{M}\frac{f-f'}{f}=m$$

Równanie to, jak widzimy, umożliwia oznaczanie masy molekularnej badanego ciała na zasadzie eksperymentalnego określenia $\frac{f-f'}{f}$, które wykonywa się w t. zw. ebuljoskopach, z pośród których najpraktyczniejszy jest Beckmanna.

Druga metoda opiera się na oznaczaniu punktów krzepnięcia roztworów. Jeżeli t oznacza obniżenie punktu krzepnięcia rozpuszczalnika pod wpływem rozpuszczenia w 100 gr. jego p gramów obcego ciała, to $\frac{t}{p}$ oznacza obniżenie, spowodowane przez jeden gram tego ciała. Mnożąc ów spółczynnik depresji przez masę molekularną ciała rozpuszczonego otrzymamy wyraz depresji cząsteczkowej, która jest dla danego rozpuszczalnika niezależną od natury rozpuszczonego ciała:

$$M \frac{t}{p} = \text{const.}$$

Wartość tę stałą oznaczono eksperymentalnie dla całego szeregu rozpuszczalników. Dla benzenu wynosi 49°, kwasu octowego 30° i t. d. Mając tę wartość, można łatwo oznaczyć masę molekularną ciała, powodującego depresję punktu marznięcia rozpuszczalnika, albowiem

$$M = \frac{p}{t} \text{const.}$$

Odnośne eksperymenty wykonywa się w t. zw. krioskopach.

Podział chemji organicznej.

Chemję organiczną dzielą zwykle na dwa działy, chemję związków pochodzących od węglowodorów alifatycznych czyli tłuszczowych i od węglowodorów cyklowych. Pierwsze można uważać za pochodne metanu, a nazwę otrzymały dzięki okoliczności, że tłuszcze należą do ważnych przedstawicieli tej grupy ciał. Wśród związków cyklowych wielką rolę odgrywają pochodne benzenu, posiadające zazwyczaj zapach aromatyczny; dział chemji benzenu zowią dlatego też niektórzy chemją ciał aromatycznych.

Podziału powyższego będziemy się również trzymać, pomimo, że jest czysto formalny, albowiem istnieją liczne przejścia od jednej gromady do drugiej i odwrotnie.

CZĘŚĆ PIERWSZA.

Ciała tłuszczowe (alifatyczne).

A. Węglowodory nasycone (graniczne, alkany) $C_n H_{2n+2}$.

Wyżej zaznaczono, że ciała tłuszczowe mogą być uważane za pochodne metanu. Ten ostatni więc ze względu na wielką jego teoretyczną doniosłość przedewszystkiem zasługuje na uwagę, tem bardziej, że i w życiu praktycznem niemałą odgrywa rolę.

1. Metan znajduje się w przyrodzie w stanie gotowym, mianowicie w gazach ulatniających się z niektórych wulkanów, w kopalniach węgla i nafty, jako produkt rozkładowy materyj organicznych

w których powstał węgiel lub nafta i wreszcie wydobywa się także z bagnisk. Nierzadko nazywają go przeto również gazem błotnym.

W produktach technicznych znajduje się metan również, szczególniej w gazie oświetlającym.

Znamy kilka metod sztucznego otrzymywania metanu.

1. Najważniejszą jest metoda Berthelota, ponieważ umożliwia otrzymanie metanu z ciał t. zw. nieorganicznych, które można otrzymać bezpośrednio z pierwiastków. Metoda ta polega na przepuszczania siarkowodoru i siarczku węglowego przez rozpaloną rurę miedzianą. Zachodzi przytem reakcja:

$$2H_2S + CS_2 + 8Cu = 4Cu_2S + CH_4$$

Reakcje, chociażby najwięcej skomplikowane, które umożliwiają sztuczne otrzymywanie ciał organicznych z pierwiastków, noszą nazwę syntez całkowitych.

2. Inna metoda polega na redukcji pewnych pochodnych metanu. Szczególnie nadaje się do tego celu jodek metanu, częściej zwany jodkiem metylu. Redukcję wykonywa się zapomocą wodoru *in statu nascendi*, otrzymywanym n. p. przez działanie ortęci sodowej na wodę, lub cynku na kwas solny lub siarczany. Zachodząca reakcja wyraża się przez równanie:

$$CH_3I + 2H = HI + CH_4.$$

3. Bardzo dogodna metoda otrzymywania metanu polega na rozkładzie t. zw. metylocynku przez wodę:

$$Zn(CH_3)_2 + 2H_2O = Zn(OH)_2 + 2CH_4.$$

4. Tlenek lub dwutlenek węgla ulega przemianie w metan jeżeli mieszaninę tych gazów z wodorem przepuszcza się przez rozdrobniony nikiel lub kobalt, ogrzany do 250—300°

$$CO + 6H = CH_4 + H_2O \quad ; \quad CO_2 + 8H = CH_4 + 2H_2O.$$

5. Wreszcie zasługuje na uwagę sposób otrzymywania metanu przez ogrzewanie octanu sodowego z wodzianem sodowym. Reakcja odbywa się według równania:

$$C_2H_3O_2Na + NaOH = Na_2CO_3 + CH_4.$$

Metan jest gazem bezbarwnym, nie posiadającym zapachu. Temperatura krytyczna wynosi —82°, krytyczne ciśnienie 55 atm. Pod ciśnieniem 760 mm wre w —162°. Gęstość w odniesieniu do

powietrza $= 0{\cdot}5598$, w odniesieniu do wodoru $16 (H_2 = 2)$. Mało się rozpuszcza w wodzie, łatwiej w alkoholu.

Metan pali się na powietrzu płomieniem słabo świecącym, żółtawym. Z powietrzem lub tlenem wytwarza mieszaniny eksplodujące pod wpływem iskry lub płomienia (przyczyna wybuchów gazowych w kopalniach). Reakcja zachodzi według równania:

$$CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O.$$

Mieszanina metanu (1 objętość) i chloru (2 objętości) eksploduje pod wpływem silnego światła, wydziela się przytem węgiel według równania:

$$CH_4 + 2Cl_2 = 4HCl + C.$$

Łuk Volty lub iskry cewki Ruhmkorffa rozkładają metan na węgiel i wodór. Ciała utleniające, jak kwasy chromowy i azotowy, atakują metan w stopniu tylko nieznacznym.

Chlor i brom reagują z metanem, łatwo wytwarzając t. zw. produkty substytucji, podstawiając atomy wodoru i wydzielając chlorowcowodór:

$CH_4 + Cl_2 = HCl + CH_3Cl$ chlorometan lub chlorek metylu
$CH_3Cl + Cl_2 = HCl + CH_2Cl_2$ dwuchlorometan lub chlorek metylenu
$CH_2Cl_2 + Cl_2 = HCl + CHCl_3$ trójchlorometan lub chloroform
$CHCl_3 + Cl_2 = HCl + CCl_4$ czterochlorometan lub czterochlorek węgla.

Podobnie oddziaływa brom, dając odpowiednie pochodne bromowe.

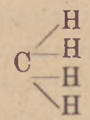
Produktem szczególnie ważnym jest chlorek metylu, albowiem służy między innemi do syntezy alkoholu metylowego, etanu, alkoholu etylowego i kwasu octowego.

2. Etan. Węglowodór etan stoi w bardzo bliskim stosunku do poprzednio omówionego metanu. Otrzymać go można sztucznie przez działanie sodu metalicznego na chlorek lub bromek metylu:

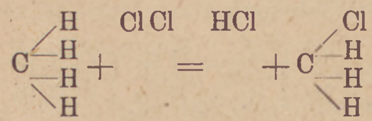
$$2CH_3 . Cl + 2Na = 2NaCl + C_2H_6.$$

Sposób ten powstawania etanu rzuca światło na jego t. zw konstytucję, t. j. na porządek, według którego atomy są ugrupowane w jego cząsteczce. Wzór metanu CH_4 wyprowadzony na zasadzie analizy elementarnej i oznaczenia masy cząsteczkowej jest jednocześnie dowodem czterowartościowości węgla. Wartościowości

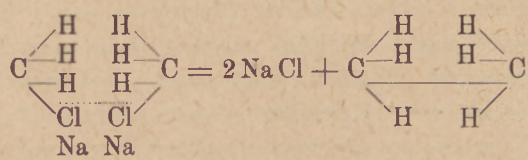
pierwiastka przyjęto oznaczać kreskami, a wzór metanu oparty na przypuszczeniu, że cztery wartościowości węgla są „nasycone" przez cztery oddzielne atomy wodoru piszą jak następuje:



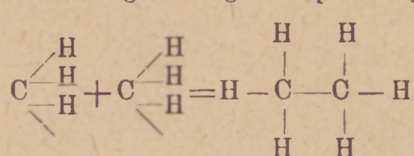
Chlorek metylu, służący do syntezy etanu, powstaje wskutek substytucji atomu wodoru przez atom chloru:



działanie zaś dwu atomów sodu na dwie cząsteczki chlorku metylu (reakcja W u r t z a) oddaje schemat:



Według tego poglądu cząsteczka etanu składa się z dwóch atomów węgla, połączonych z sobą zapomocą jednej jednostki wartościowości każdego z nich, pozostałe zaś 6 wartościowości obu atomów węgla nasyca 6 atomów wodoru. Pogląd ten popiera przedewszystkiem fakt, że masa cząsteczkowa etanu, eksperymentalnie na zasadzie jego gęstości oznaczona, odpowiada wzorowi C_2H_6, nie zaś wzorowi prostszemu CH_3. Przekonano się też, że ciało o składzie CH_3 wogóle nie jest zdolne do samoistnej egzystencji; skoro tylko rodnik ten wydzieli się w jakiejkolwiek reakcji, ulega t. zw. *polimeryzacji*, zużywając wolną jednostkę wartościowości do nasycenia wolnej jednostki takiego samego lub podobnego rodnika:



Ogólną charakterystyką wszystkich węglowodorów podobnych do metanu i etanu, jest to, że wszystkie jednostki wartościowo-

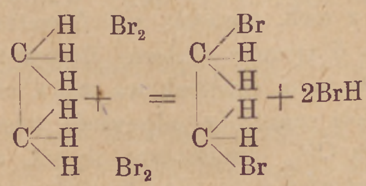
ści węgla są w odpowiedni sposób nasycone przez wodór lub inne pierwiastki i że na łączenie się dwu atomów węgla między sobą zużywa się tylko jedna wartościowość. Węglowodory tego rodzaju noszą dlatego nazwę *nasyconych*.

Etan na ogół bardzo przypomina metan. Jest również gazem bezbarwnym, nie posiadającym zapachu, palnym. Temperatura krytyczna wynosi + 34°, a ciśnienie 50·2 atm. Pod ciśnieniem 760 mm wre w — 84°, a topi się w — 172°. Z chlorem i bromem wytwarza produkty substytucji, których skład zależy między innemi od ilości użytego chloru lub bromu:

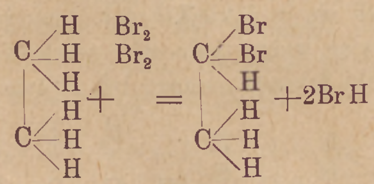
$$C_2H_6 + Br_2 = H\,Br + C_2H_5Br$$
$$C_2H_5Br + Br_2 = H\,Br + C_2H_4Br_2$$

i t. d.

Przebieg substytucji może być jednak w tym przypadku więcej skomplikowany niż u metanu. Tworzenie się jednosubstytuowanej pochodnej jest oczywiście zupełnie jednoznaczne, albowiem cząsteczka etanu jest zupełnie symetryczna i będzie rzeczą obojętną czy wodór pierwszego czy drugiego atomu węgla podstawi się przez brom. Inaczej rzecz się ma w przypadku wytwarzania dwusubstytuowanych pochodnych etanu. Mogą zajść dwa przypadki, które przedstawić można przez następujące schematy:



albo



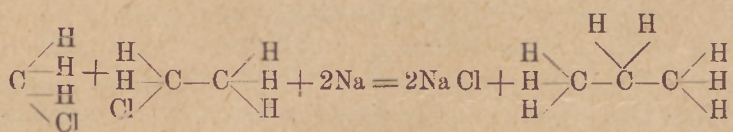
Różnica pomiędzy wzorami obu dwubromków etanu, przedstawionych przez powyższe wzory, rzuca się w oczy. W pierwszym wzorze atomy bromu są przyczepione do dwu różnych atomów węgla wchodzących w skład cząsteczek etanu, a w drugim oba atomy bromu

stoją w związku z tym samym atomem węgla. Teoretycznie więc przewidzieć można możliwość wytworzenia się dwu różnych dwubromków etanu, które oba posiadać będą ten sam wzór empiryczny $C_2H_4Br_2$, lecz które będą się różnić stosunkowym układem atomów bromu w cząsteczce. Eksperyment potwierdza istotnie te przewidywania, t. j. że etan może wytworzyć dwie pochodne bromowe, posiadające różne chemiczne i fizyczne własności, a które pomimo to mają jednakowy skład i jednakową masę cząsteczkową, a zatem i jednakowy wzór empiryczny $C_2H_4Br_2$. Ciała tego rodzaju, które się różnią od siebie konstytucyjnie, to znaczy, w których cząsteczkach znajduje się ta sama jakość i ilość atomów, lecz połączonych z sobą w różnym porządku, noszą nazwę związków *izomerycznych*. Chemja organiczna bada to zjawisko, zwane *izomerją* bardzo wszechstronnie.

3. Propan i wyższe węglowodory. Propan, trzeci z kolei węglowodór nasycony, podobnie jak metan i etan znajduje się w produktach gazowych suchej destylacji węgla. Można go otrzymywać sztucznie zapomocą różnych metod. Najwięcej pouczającą jest metoda wzorowana na metodzie powyżej omówionej, służącej do otrzymania etanu. Propan tworzy się mianowicie przez działanie sodu metalicznego na mieszaninę równej ilości cząsteczek chlorometanu i chloroetanu:

$$CH_2 . Cl + C_2H_5Cl + 2Na = 2NaCl + C_3H_8,$$

albo:

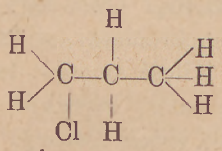


Propan wprawdzie nie będzie jedynym produktem reakcji obok chlorku sodowego. Część bowiem chlorku metylu przemienia się przytem w etan, część zaś chloroetanu wytworzy węglowodór więcej złożony niż propan, mianowicie butan:

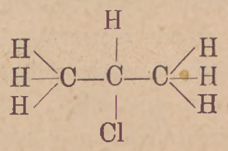
$$2C_2H_5 . Cl + 2Na = 2NaCl + C_4H_{10}.$$

Reakcje powyższe wykazują, że nawet skomplikowane ciała organiczne, jak propan lub butan, mogą być otrzymywane drogą całkowitej syntezy, t. j. z pierwiastków, albowiem punktem wyj-

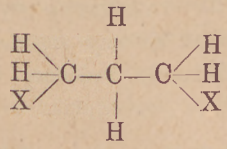
ścia jest pochodna metanu, który, jak widzieliśmy, według syntezy Berthelota powstaje z pierwiastków. Propan w zachowaniu się chemicznem i fizycznem mało wykazuje różnic w porównaniu z etanem. Z chlorem i bromem wytwarza również produkty substytucji, zachodzi przytem ta okoliczność, że dzięki większej złożoności cząsteczki propanu już jednosubstytuowane pochodne mogą występować w dwóch izomerycznych odmianach. Możliwe mianowicie są następujące chloropropany:

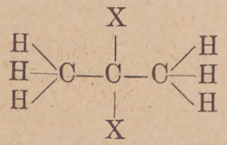

niesymetryczny

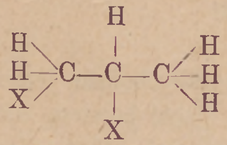
i

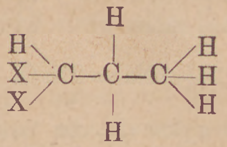

symetryczny

Substytucja dwóch atomów wodoru przez chlorowce, które ogólnie oznaczymy przez X, powoduje jeszcze większą komplikację. Tego rodzaju pochodne mogą występować w czterech izomerycznych odmianach, mianowicie:

1.


2.


3.


4.


Węglowodory dotychczas omówione są przedstawicielami najprostszymi wielkiej gromady związków organicznych, których wzór

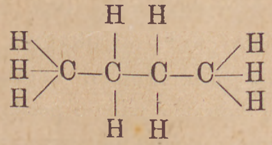
ogólny, jak łatwo zrozumieć, jest $C_n H_{2n+2}$. Zawierają one zawsze dwa razy tyle atomów wodoru więcej dwa, niż węgla. Nazwy tych ciał zawsze kończą się na „an“ — „alkany“; pierwsze cztery noszą nazwy specjalne: metan, etan, propan, butan, dalsze zaś otrzymały nazwę od greckich liczb, mówimy więc o pentanie, heksanie, heptanie, oktanie i t. d. Najwyższy dotychczas poznany węglowodór tego szeregu nosi nazwę pentatriakontanu $C_{35} H_{72}$. Grupy atomowe w rodzaju CH_3, które, jak widzieliśmy, nie są zdolne do samoistnej egzystencji, z któremi jednak operować będziemy w dalszym ciągu niejednokrotnie, mają także specjalne nazwy. Różnią się one od odpowiednich węglowodorów brakiem jednego atomu wodoru i mają skutkiem tego ogólny wzór C_nH_{2n+1}. Nazwy ich przyjęto tworzyć przez podstawienie końcówki „an“ węglowodoru przez końcówkę „yl“. Mówi się więc metyl (CH_3), etyl (C_2H_5), propyl (C_3H_7), butyl (C_4H_9), a ogólnie rodnik $C_n H_{2n+1}$ otrzymał nazwę alkilu.

Porównywując wzory poszczególnych węglowodorów nasyconych tłuszczowych, zwanych także alifatycznemi lub parafinowemi, zauważymy, że możemy je ułożyć w szereg, którego człony różnić się będą o stale powtarzającą się wartość CH_2. Przytem badanie własności chemicznych poszczególnych węglowodorów wykazuje naogół małe różnice pomiędzy nimi. Ciała, które stoją w takim stosunku do siebie, przyjęto nazywać *homologicznemi*, uporządkowane zaś według stopniowo wzrastającej masy molekularnej dają szereg *homologiczny*.

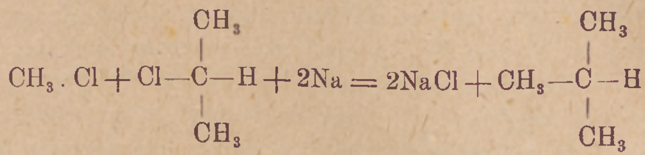
Omówienie wszystkich znanych węglowodorów $C_n H_{2n+2}$ nie miałoby najmniejszego celu, albowiem, jak zaznaczono, ciała tworzące szeregi homologiczne zachowują się chemicznie bardzo podobnie. Interesować może jedynie zjawisko izomerji, które, jak zobaczymy, występuje nietylko w przypadku pochodnych wyższych węglowodorów, ale nawet w nich samych. Pierwsze trzy węglowodory istnieją tylko w jednej postaci, nie możemy też skonstruować wzorów konstytucyjnych, któreby oddały inny porządek atomów w cząsteczce niż wzory wyżej podane. Inaczej rzecz się ma z następnym węglowodorem *butanem*, C_4H_{10}. Jeżeli do syntezy tego węglowodoru użyjemy według utartej metody chlorku metylu i chlorku propylu, to wobec faktu, że chlorek propylu istnieje w dwu różnych odmianach, nie będzie rzeczą obojętną, który z nich w syntezie znajdzie zastosowanie. Chlorek propylu niesymetryczny, skombinowany za pośrednictwem sodu z chlorkiem metylu, da nam butan, którego budowa wypływa bezpośrednio z budowy reagujących ciał:

$$CH_3.Cl + Cl.CH_2.CH_2.CH_3 + 2Na = 2NaCl + CH_3.CH_2.CH_2.CH_3$$

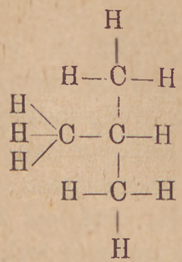
albo



Chlorek symetryczny propylu da inny butan:



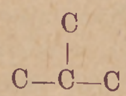
albo



Węglowodory te różnią się więc w sposób charakterystyczny. W pierwszym, rdzeń cząsteczki, atomy węgla tworzą ciągły, nierozgałęziony łańcuch t. zw. *normalny*:

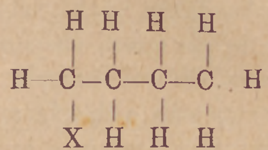
C—C—C—C,

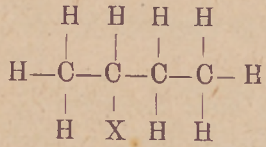
w drugim atomy węgla dają łańcuch rozgałęziony:



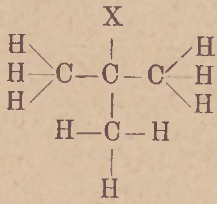
Jeszcze więcej komplikacyj spotyka się w przypadku pentanu i heksanu. Syntezy tych ciał wykonywa się z pomocą jednosubstytuowanych chlorowcowych pochodnych obu butanów, z których pierwszy daje dwie izomeryczne odmiany tego rodzaju pochodnych, mianowicie:

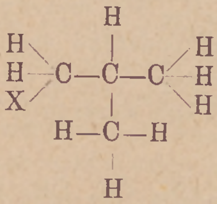
1.



2. 

a drugi daje również dwie.

3. 

4. 

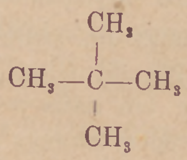
Pierwszy prowadzi do normalnego pentanu:

$$CH_3 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_3,$$

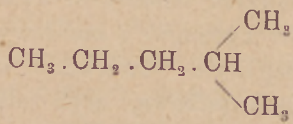
drugi do izopentanu $CH_3—CH—CH_2—CH_3$, który otrzymuje się też,

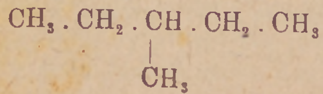
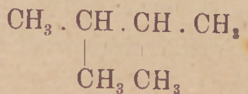
CH_3

jak łatwo zrozumieć, ze związku czwartego. Związek wreszcie trzeci daje t. zw. pseudopentan, albo czterometylometan:



Heksan znany jest, zgodnie z przewidywaniami teorji, w pięciu odmianach:

1) $CH_3 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_3$ 2) 

3)  4) 

$$5)\ CH_3.CH_2.C \begin{cases} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{cases}$$

W miarę wzrostu masy molekularnej węglowodorów szeregu $C_n H_{2n+2}$ możliwość istnienia izomerycznych odmian powiększa się znacznie. Nie miałoby jednak celu wykonywanie syntez wszystkich przez teorję przewidzianych związków, albowiem wszechstronne badania izomerji węglowodorów niższych w związku z teorją wyżej naszkicowaną, i potwierdzenie jej w tych przypadkach daje gwarancję, że teorja owa ma prawo obywatelstwa i może być myślą przewodnią w dalszym rozwoju chemji. Jak bardzo stosunki mogą się komplikować, dowodzi okoliczność, że teorja struktury przewiduje dla węglowodoru $C_{13}H_{28}$ 802 izomerycznych odmian.

W związku z wyżej podanemi zasadami terminologji węglowodorów dodać jeszcze należy, że przy omawianiu więcej skomplikowanych pochodnych miejsce substytucji określa się przez numerowanie atomów węgla:

$$\underset{1}{CH_3}.\underset{2}{CH_2}.\underset{3}{CH_2}.\underset{4}{CH_2}.\underset{5}{CH_3}$$

Niejednokrotnie pierwszy węgiel oznaczają też literą ω, następny α, jeszcze dalszy β, γ i t. d.

Wreszcie atom węgla, stojący w związku tylko z jednym atomem węgla nazywają — pierwszorzędnym, z dwoma — drugorzędnym, z trzema — trzeciorzędnym.

W ostatnich czasach usiłuje się ujednostajnić słownictwo chemji organicznej uchwałami międzynarodowemi. W myśl uchwał konferencji odbytej w Genewie w r. 1892 węglowodory graniczne otrzymały nazwę alkanów, por. str. 15.

5. Nafta. Olej skalny lub nafta jest mieszaniną węglowodorów, wśród których węglowodory szeregu $C_n H_{2n+2}$ zajmują miejsce niepoślednie, szczególnie w nafcie amerykańskiej i małopolskiej. Przeróbka surowej nafty, czyli t. zw. ropy, polega przedewszystkiem na usunięciu działaniem kwasu siarczanego i ługu sodowego składników kwaśnych i zasadowych, występujących zresztą tylko w niewielkiej ilości. Otrzymany w ten sposób produkt poddaje się następnie cząstkowej czyli frakcjonowanej destylacji. Część wrącą w granicach 40—150° nazywa się benzyną albo ligroiną, zawiera ona przeważnie węglowodory składu $C_6 H_{14}$, $C_7 H_{16}$ i $C_8 H_{18}$. Część

wrząca w granicach od 150—200° nazywa się naftą i służy do oświetlania.

Najtrudniej wrące składniki, które nie ulegają przekropleniu nawet w temperaturze 300°, dają t. zw. wazelinę, mającą liczne zastosowania praktyczne.

Najwięcej złożone wreszcie składniki ropy noszą nazwę parafinów. Amerykańska zawiera ich mało, małopolska ilości pokaźne, szczególnie zaś dużo jej znajduje się w nafcie wydobywanej na Jawie. Wreszcie ozokeryt lub wosk ziemny, wydobywany w znacznych ilościach w Małopolsce, składa się głównie z wysokocząsteczkowych parafinów.

Produkty zbliżone do wyżej omówionych otrzymuje się przy suchej destylacji niektórych gatunków węgla brunatnego.

Nafta kaukaska ma skład odmienny od amerykańskiej. W niej przeważają t. zw. węglowodory cyklowe. Nafta polska zajmuje miejsce pośrednie pomiędzy amerykańską i kaukaską, zawiera bowiem węglowodory graniczne obok cyklowych t. zw. naftenów Co się tyczy pochodzenia nafty, to zdaje się nie ulegać wątpliwości, że źródłem jej są ciała organiczne, które w odleglejszych epokach geologicznych nagromadziły się w niektórych miejscach w postaci trupów zwierząt i roślin. Pod wpływem wysokiej temperatury i ciśnienia ciała owe uległy odtlenieniu i przeobrażeniu w węglowodory; które z głównych składników organizmów, czy białka czy tłuszcze, odegrały przytem główną rolę, dotychczas z pewnością nie rozstrzygnięto.

α. Produkty jednokrotnej substytucji węglowodorów.

1. Chlorowcowe produkty substytucji węglowodorów

Wyżej zaznaczono, że węglowodory graniczne reagują chemicznie z chlorowcami, dając pochodne, w których atomy wodoru podstawione są przez atomy chlorowców. Metoda ta otrzymywania chlorowcowych pochodnych węglowodorów, która może zresztą mieć zastosowanie tylko do otrzymywania bromków i chlorków, jod bowiem z węglowodorami bezpośrednio nie reaguje, nie jest praktyczną, albowiem prowadzi do mieszaniny różnych produktów substytucji, których rozdzielenie przedstawia znaczne trudności.

Lepiej otrzymuje się omawiane związki, wychodząc z alkoholi, o czem będzie mowa niżej.

Formalnie, połączenia chlorowcowe węglowodorów, czyli chlorowco-alkile, można porównać z chlorowcowemi związkami metali:

$$C_n H_{2n+1} . Cl$$
$$NaCl$$

Istotnie jednak istnieje pomiędzy obiema grupami tych ciał olbrzymia różnica. Wodne roztwory pierwszych, w przeciwstawieniu do roztworów chlorków metalicznych, przewodzą prąd elektryczny tylko w bardzo małym stopniu. Są one więc bardzo mało zjonizowane i dlatego reakcje jonowe na chlorowce nie dają wyników dodatnich z roztworami chlorowco-alkilów.

Niektóre chlorowco-alkile mają techniczne zastosowanie, jak n. p. CH_3Br; odpowiedni związek jodowy CH_3I bardzo często bywa używany w pracowniach organicznych jako środek alkilujący. Chlorek metylu wreszcie miał zastosowanie jako środek znieczulający.

2. Alkohole (Alkanole).

Alkoholami nazywamy pochodne węglowodorów, których wodór jest podstawiony przez t. zw. grupę hydroksylową. Ogólny ich wzór brzmi: $C_n H_{2n+1} . OH$.

Substytucji wodoru przez układ OH najczęściej bezpośrednio uskutecznić nie można. Udaje się ona jednak pośrednio przy użyciu chlorowco-alkilów. Te ostatnie mianowicie ogrzane z wodzianami metali dają alkohole, n. p.:

$$CH_3 . I + AgOH = CH_3 . OH + AgI,$$

lub ogólnie:

$$C_nH_{2n+1} I + AgOH = AgI + C_nH_{2n+1}OH$$

Powyższa metoda otrzymywania alkoholi daje nam już pewne podstawy do racjonalnego sformułowania konstytucji alkoholi. Wodzian srebrowy, użyty do syntezy, niewątpliwie ma budowę oddaną przez wzór:

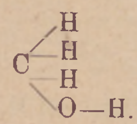
$$Ag—O—H$$

Niemniej pewną jest budowa chlorowco-alkilów. W tych ostatnich atom chlorowca, podstawiający atom wodoru, stoi oczywiście w bezpośrednim związku z atomem węgla. Reakcję zaś pomiędzy wodzianem srebrowym i chlorowco-alkilem należy sobie wyobrazić w ten sposób, że chlorowiec reagując ze srebrem, opuszcza cząstecz-

kę chlorowco-alkilu, skutkiem czego wolna jednostka wartościowości atomu węgla nasyca się wartościowością wolną tlenu, zużytą poprzednio na połączenie tlenu ze srebrem:

$$CH_3I + AgOH = AgI + \overset{/}{C}H_3 + \overset{/}{O}H = AgI + CH_3 - OH$$

Jeden z atomów wodoru, wchodzących w skład cząsteczki alkoholu, zajmuje więc miejsce odrębne. Podczas gdy pozostałe są połączone, jak w węglowodorach, bezpośrednio z węglem, ów wodór odrębny połączony jest bezpośrednio z tlenem, którego druga jednostka wartościowości zużywa się na połączenie z węglem:



Zgodnie z tym poglądem ów wodór. który wraz z tlenem w postaci grupy hydroksylowej określa chemiczną naturę alkoholi w reakcjach chemicznych alkoholi, zachowuje się zupełnie odmiennie od pozostałych atomów wodoru.

Atomy wodoru węglowodorów nie mogą być podstawione przez metale, nie mają one charakteru wodorów kwasowych, wnosić więc trzeba, że atomy wodoru, połączone z węglem, nigdy nie są zdolne do wytworzenia jonów wodorowych. Alkoholi zwykłych także do ciał kwaśnych zaliczyć nie można, albowiem zwykłych odczynów tej grupy ciał nie dają, ale nie da się zaprzeczyć, że pewne podobieństwo alkoholi do kwasów istnieje, a podobieństwo to powodowane jest przez ów wodór o stanowisku wyjątkowem, znajdujący się w układzie hydroksylowym. Alkohole mianowicie reagują z sodem metalicznym, przyczem na jedną cząsteczkę gramową alkoholu zużywa się zawsze jeden atom gramowy sodu, a ciało wytworzone ma wzór ogólny $C_nH_{2n+1}ONa$. Związki te, zwane *alkoholanami*, nie są jednak trwałe. Woda powoduje hydrolizę. wytwarzając wodzian sodowy i alkohol.

Za obecnością grupy hydroksylowej w alkoholach przemawia zresztą jeszcze reakcja następująca. Alkohole pod wpływem chlorowcowych połączeń fosforu odtwarzają chlorowcowe pochodne węglowodorów. Grupa więc hydroksylowa w tym przypadku podstawia się przez atom chlorowca, co wypływa z porównania wzorów ogólnych alkoholi $C_nH_{2n+1}.OH$ i chlorowcowych pochodnych węglo-

wodorów $C_nH_{2n+1}X$. Reakcję tę można sformułować w sposób następujący:

$$3C_nH_{2n+1}OH + PCl_3 = P(OH)_3 + 3C_nH_{2n+1}.Cl.$$

Przykład powyższy wyznaczenia konstytucji alkoholi jest pierwowzorem badania budowy ciał organicznych wogóle: o sposobie uszeregowania atomów w cząsteczce sądzimy na zasadzie własności chemicznych badanych ciał. Odwrotnie więc wzory budowy muszą dawać dokładne pojęcie o chemicznych własnościach ciał, które mają przedstawiać.

Zjawisko izomerji wśród alkoholi zauważono bardzo często. Rozróżniamy alkohole pierwszo-, drugo- i trzeciorzędne. Pierwszorzędne zawierają układ $CH_2.OH$, wzór ich ogólny jest:

$$C_nH_{2n+1}-CH_2OH.$$

Drugorzędne posiadają układ $CH.OH$, ogólny ich wzór:

$$C_nH_{2n+1}-\underset{\displaystyle OH}{\overset{\displaystyle H}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-C_mH_{2m+1}$$

Wreszcie trzeciorzędne odznaczają się układem $C.OH$, a wzór ich ogólny brzmi:

$$\left.\begin{matrix}C_nH_{2n+1}\\C_mH_{2m+1}\\C_pH_{2p+1}\end{matrix}\right\rangle C-OH.$$

Izomerja alkoholi spowodowana być może przez izomerję węglowodorów, będących ich podstawą, a zatem rozgałęzieniem łańcuchów węglowych, różnicą w układzie grup hydroksylowych wśród cząsteczki, a wreszcie także skutkiem spółdziałania obu przytoczonych przyczyn. W myśl uchwał konferencji genewskiej nazwy alkoholi formuje się przez dodanie końcówki *ol* do nazwy węglowodoru, od którego pochodzą.

1. Alkohol metylowy $CH_3.OH$. (Metanol). Najprostszy alkohol jest pochodną metanu. Zawiera grupę metylową i stąd jego nazwa. Otrzymuje się go, obok innych ciał, szczególnie acetonu i kwasu octowego, przy suchej destylacji drzewa (spirytus drzewny).

Alkohol metylowy ma zastosowanie przy fabrykacji niektórych

barwników i t. zw. formaliny. W niektórych krajach używają go do denaturowania spirytusu.

Alkohol metylowy, niekiedy zwany karbinolem, jest płynem łatwo zapalnym, wrącym w temp. 66°, ma ciężar właściwy 0·812. Z wodą miesza się we wszelkich stosunkach.

2. **Alkohol etylowy $CH_3 . CH_2 . OH$. (Etanol).** Zwykły spirytus albo alkohol jest pochodną etanu. Fabrykuje się go na wielką skalę zapomocą procesu fermentacyjnego (gorzelnictwo). Produktem surowym tej fabrykacji jest skrobia, która pod wpływem pewnych nieuorganizowanych fermentów lub enzymów, przemienia się w cukier zwany *maltozą*. Ta ostatnia pod wpływem enzymu *maltazy*, zawartego w drożdżach, przemienia się w glikozę, którą inny enzym drożdży, *zymaza*, przemienia w bezwodnik węglowy i alkohol etylowy. Skrobi dostarczają w gorzelnictwie głównie kartofle. Przeróbka rozpoczyna się wyparzeniem ich parą wodną, przegrzaną do 150°, pod wpływem której otrzymuje się jednolity zacier, który po ochłodzeniu do 60° i zadaniu skiełkowanym jęczmieniem zawierać będzie zamiast skrobi maltozę. Zcukrzony płyn poddaje się wreszcie działaniu drożdży w temp. 23°, przyczem glikoza ulega rozkładowi w myśl równania (Gay-Lussac):

$$C_6H_{12}O_6 = 2C_2H_6O + 2CO_2.$$

Enzym zymazę, powodujący fermentację alkoholową, otrzymać można poddając drożdże wilgotne znacznemu ciśnieniu (Buchner). Uzyskany sok powoduje fermentację nawet w tym przypadku, gdy się go podda sączeniu przez filtry z nieglazurowanej porcelany, zatrzymującej wszelkie morfologiczne składniki drożdży. Nowsze badania wykazały, że w soku tym znajduje się kilka enzymów, i rzuciły dużo światła na szczegóły rozkladu glikozy pod ich wpływem w procesie fermentacyjnym. Uzyskane poglądy podajemy w rozdziale o glikozie.

Wytworzony alkohol oddziela się od pozostałych ciał zapomocą destylacji. Odbywa się ona w t. zw. aparatach kolumnowych i daje w rezultacie 90%-owy alkohol, zawierający przymieszkę alkoholi wyższych. Dalszą rektyfikację surowego spirytusu osiąga się na zasadzie ponownej, starannej frakcjonowanej destylacji. W rezultacie otrzymuje się alkohol 96%-owy. Zanieczyszczenia spirytusu surowego, wrące w temperaturach wyższych aniżeli alkohol etylowy,

noszą nazwę niedogonu (fuzlu) i składają się z alkoholi amylowych i wyższych homologów.

Chcąc alkohol 96%-owy przemienić w tak zwany absolutny, czyli zupełnie wolny od wody, traktuje się go wapnem palonem przez czas dłuższy, a następnie oddestylowywa. Alkohol absolutny wre w temp. 78°, krzepnie w —111·8°. Przyciąga chciwie wodę i miesza się z nią we wszelkich stosunkach, przyczem zachodzi kontrakcja.

Siłę spirytusu czyli koncentrację oznacza się na zasadzie ciężaru właściwego, stwierdzono bowiem, że stężenie i ostatnio wspomniana wartość stoją w ścisłym stosunku do siebie. Mendelejew i inni opracowali eksperymentalnie tabele, wykazujące zależność ciężaru właściwego od stężenia alkoholu w granicach od 0—100%, w temp. od 0—30°. Ciężar właściwy oznacza się albo zapomocą piknometrów, albo dokładnych areometrów. W handlu i przemyśle w użyciu są t. zw. procenty objętościowe, t. j. uwzględnia się ilość litrów alkoholu absolutnego, znajdujących się w 100 litrach spirytusu (alkoholu rozwodnionego). W literaturze naukowej operuje się przeważnie procentami wagowemi, określającemi ilość gramów absolutnego alkoholu w 100 g. spirytusu.

Napoje spirytusowe dzielą na dwie grupy, destylowane i niedestylowane. Do pierwszej kategorji należą wódki, konjak, śliwowica i t. p., do drugiej wino, piwo, madera.

Spirytus ma liczne zastosowania w technice, w fabrykacji barwników, preparatów farmaceutycznych, perfumeryjnych i t. d. Ponieważ alkohol czysty, służący do fabrykacji napojów, obłożony jest we wszystkich krajach wysokim podatkiem konsumcyjnym, technika z niego korzystać nie może. Natomiast wolnym od podatku jest t. zw. alkohol denaturowany, który otrzymuje się przez dodanie ciał cuchnących lub o smaku przykrym do spirytusu zwykłego, w celu przemienienia go w płyn nienadający się do konsumcji. Środkami denaturującemi są między innemi pirydyna i alkohol drzewny.

3. Alkohole propylowe C_3H_7OH (Propanole). Podstawienie atomu wodoru propanu przez chlorowce, względnie grupę hydroksylową, odbywać się może w dwojaki sposób, zgodnie z wzorami następującemi:

$$CH_3 \,.\, CH_2 \,.\, CH_2 \,.\, OH$$
$$CH_3 \,.\, CH \,.\, OH \,.\, CH_3.$$

Istotnie znamy dwa różne alkohole składu C_3H_7OH. Pierwszy, pierwszorzędny alkohol propylowy, znajduje się w fuzlu i może być otrzymany z tego ostatniego przez frakcjonowaną destylację. Punkt wrzenia jego wynosi 97·4⁰ a gęstość 0·8044. Jest to ciecz bezbarwna, o przyjemnym zapachu; z wodą się miesza we wszelkich stosunkach. Na uwagę zasługuje reakcja tego alkoholu z kwasem siarkowym; ten ostatni działa mianowicie odwadniająco, to znaczy pod wpływem niego wydziela się z pierwszorzędnego alkoholu propylowego cząsteczka wody, powodując powstanie tak zwanego nienasyconego węglowodoru, szeregu C_nH_{2n}, zwanego propylenem:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH\,.\,H \\ | \\ CH_2\,.\,OH \end{array} = H_2O + \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH \\ \| \\ CH_2 \end{array}$$

Propylen z kolei może reagować z jodowodorem, przyczem wytwarza się jodek izopropylowy:

$$\begin{array}{l} CH_2 \\ \| \\ CH \\ | \\ CH_3 \end{array} + \begin{array}{l} H \\ | \\ I \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH\,.\,I \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

który wreszcie przez działanie wodzianu srebrowego przemienia się w alkohol drugorzędny propylowy albo alkohol izopropylowy o p. wrz. 82·8⁰:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH\,.\,I \\ | \\ CH_3 \end{array} + AgOH = AgI + \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH - OH \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

Związek ten nosi też nazwę dwumetylokarbinolu, albowiem można go uważać za pochodną alkoholu metylowego (karbinolu), powstającą przez podstawienie dwóch atomów wodoru grupy metylowej przez dwie nowe grupy metylowe.

Na szczególną uwagę zasługuje zachowanie się obu alkoholi propylowych przy utlenianiu. Pierwszy daje pod wpływem środków

utleniających ciało zwane kwasem propionowym składu $C_3H_6O_2$, drugi zaś ciało C_5H_6O, t. zw. aceton. Przemianę alkoholu propylowego w tych warunkach można sformułować jak następuje:

$$\begin{array}{ccc} CH_3 & & CH_3 \\ | & & | \\ CH_2 & + O_2 = & CH_2 \quad + H_2O \\ | & & | \\ CH_2 . OH & & CO_2H \\ \text{alkohol propylowy} & & \text{kwas propionowy} \end{array}$$

Utlenianie zaś alkoholu izopropylowego odbywa się według równania:

$$\begin{array}{ccc} CH_3 & & CH_3 \\ | & & | \\ CH . OH & + O = & CO + H_2O \\ | & & | \\ CH_3 & & CH_3 \\ \text{alkohol izopropylowy} & & \text{aceton} \end{array}$$

Grupa atomowa CO_2H charakteryzuje, jak zobaczymy poniżej, kwasy organiczne, grupa zaś CO przyczepiona do dwóch atomów węgla, ciała zwane ketonami. Z powyższego wypływa więc, że alkohol pierwszorzędny przy utlenianiu zachowuje się zasadniczo odmiennie od alkoholu drugorzędnego, fakt, który pozwala z łatwością rozróżnić oba te rodzaje alkoholi.

4. Alkohole butylowe $C_4H_9 . OH$. (Butanole). Teorja struktury przewiduje możliwość istnienia czterech izomerycznych alkoholi składu $C_4H_{10}O$. Znamy je wszystkie, mianowicie: 1) normalny alkohol butylowy (butanol-1):

$$CH_3 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . OH, \text{ punkt wrzenia } 116{\cdot}8^0;$$

2) alkohol izobutylowy (metylo-2-propanol-3):

$$\begin{array}{l} CH_3 \diagdown \\ \qquad \rangle CH . CH_2 . OH, \text{ punkt wrzenia } 108{\cdot}4^0, \\ CH_3 \diagup \end{array}$$

3) drugorzędny alkohol butylowy (butanol-2):

$$\begin{array}{l} CH_3 . CH_2 \diagdown \\ \qquad \qquad \rangle CH . OH, \text{ punkt wrzenia } 99^0; \\ \qquad CH_3 \diagup \end{array}$$

4) trzeciorzędny alkohol butylowy (trójmetylometanol):

$$\begin{matrix} CH_3 \diagdown \\ CH_3 - C - OH \\ CH_3 \diagup \end{matrix}$$, punkt wrzenia 83°.

Ten ostatni nosi też nazwę trójmetylokarbinolu z powodów łatwo zrozumiałych.

Najciekawszym z tych alkoholi jest izobutylowy, albowiem stanowi część składową fuzlu, szczególniej fuzlu otrzymanego przy przeróbce kartofli. Z punktu zaś widzenia teoretycznego na uwagę zasługuje trójmetylokarbinol jako pierwszy przedstawiciel alkoholi trzeciorzędnych. Alkohol ten, podobnie jak wszystkie wogóle alkohole trzeciorzędne, nie ulega przemianie pod wpływem łagodnych środków utleniających. Energiczniejsze zaś powodują daleko idący rozkład. Inne alkohole butylowe zachowują się względem środków utleniających zgodnie z wyżej wypowiedzianą regułą, dotyczącą utleniania pierwszo- i drugorzędnych alkoholi. Alkohol butylowy i izobutylowy przemieniają się w odpowiednie kwasy, podczas gdy alkohol drugorzędny, zwany też etylo-metylo-karbinolem, daje odpowiedni keton.

5. Alkohole amylowe $C_5H_{11}OH$. (Pentanole). Teoretycznie przewiduje się 8 izomerycznych alkoholi składu $C_5H_{12}O$, które też wszystkie poznano. Wśród nich mamy cztery alkohole pierwszorzędne, trzy drugorzędne i jeden trzeciorzędny:

1) alkohol normalny amylowy

$CH_3\,CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . OH$, p. wrz. 137°

2) izobutylokarbinol

$$\begin{matrix} CH_3 \diagdown \\ CH_3 \diagup \end{matrix} CH . CH_2 . CH_2 . OH$$ „ „ 131°

3) optycznie czynny alkohol amylowy

$$\begin{matrix} CH_3 \diagdown \\ CH_3 . CH_2 \diagup \end{matrix} CH . CH_2 . OH,$$ „ „ 125°

4) Hydroksy-czterometylometan (alkohol trójmetylo-etylowy)

$$\begin{matrix} CH_3 \diagdown \\ CH_3 - C . CH_2 . OH, \\ CH_3 \diagup \end{matrix}$$ „ „ 112°

5) dwuetylokarbinol

$$\begin{matrix} CH_3 . CH_2 \diagdown \\ \quad CH . OH, \\ CH_3 . CH_2 \diagup \end{matrix}$$ p. wrz. 117°

6) metylo-n-propylokarbinol

$$\begin{matrix} CH_3 \diagdown \\ \quad CH . OH \\ CH_3 . CH_2 . CH_2 \diagup \end{matrix}$$ „ „ 119°

7) metylo-izopropylokarbinol

$$\begin{matrix} & CH_3 \diagdown \\ CH_3 \diagdown & \quad CH . OH, \\ \quad CH \diagup & \\ CH_3 \diagup & \end{matrix}$$ „ „ 112°

8) dwumetyloetylokarbinol

$$\begin{matrix} CH_3 \diagdown \\ CH_3 - C . OH \\ CH_3 . CH_2 \diagup \end{matrix}$$ „ „ 102·5°

Dwa z pośród alkoholi amylowych, mianowicie 2. i 3., znajdują się w t. zw. fuzlu, pozostałe otrzymano drogą syntetyczną.

Niektóre alkohole amylowe są optycznie czynne, t. j. skręcają płaszczyznę polaryzowanego światła. Przekonano się, że własność tę mogą posiadać tylko takie związki organiczne, które, o ile należą do szeregu tłuszczowego, zawierają w cząsteczce t. zw. atom węgla asymetryczny, czyli węgiel, którego wartościowości podstawione są przez cztery różne atomy jednowartościowych pierwiastków, albo też cztery różne rodniki alkilowe lub wogóle złożone, jednowartościowe.

6. Wyższe alkohole C_nH_{2n+1} . OH. Z pośród alkoholi wyższych, pochodzących od węglowodorów granicznych, znamy również cały szereg. Niektóre z nich występują w państwie zwierzęcem i roślinnem, jak n. p. alkohol cetylowy $C_{26}H_{53}OH$, znajdujący się w postaci t. zw. estru w chińskim wosku, albo alkohol mirycylowy $C_{30}H_{61}OH$. znajdujący się w związku z kwasem palmitynowym w wosku pszczół.

3. Pochodne alkoholi.

Na przykładzie alkoholanu sodowego widzieliśmy, że atom wodoru, wchodzący w skład grupy hydroksylowej, może być pod-

stawiony przez metale. Przekonano się, że ów wodór może być podstawiony także przez grupy atomowe, przyczem powstają nowe ciała, w bliskim do alkoholi stojące stosunku. Do ciał tych należą przedewszystkiem etery i estry. Pierwsze tworzą się, jeżeli atom wodoru grupy hydroksylowej podstawi się przez alkile:

$$\begin{matrix} C_nH_{2n+1} \\ C_mH_{2m+1} \end{matrix} \Big> O$$

drugie, gdy substytuentem wodoru hydroksylowego jest t. zw. reszta kwasów nieorganicznych lub organicznych. Estry powstają przy bezpośredniem działaniu kwasów na alkohole i dlatego formalnie rzecz biorąc można je upodobnić do soli:

$$Na . OH + HONO_2 = NaONO_2 + H_2O$$
$$CH_3 . OH + HO . NO_2 = CH_3 . O . NO_2 + H_2O$$

Zachodzi jednak w istocie zasadnicza różnica pomiędzy estrami i solami; podczas gdy ostatnie w wodnych roztworach rozszczepiają się na jony, a roztwory te są przewodnikami elektryczności, estry prądu nie przewodzą, rozkładowi więc na jony nie ulegają. Podobnie rzecz się ma z analogją alkoholi i wodzianów metalicznych; podobieństwo obu kategoryj ciał jest wyłącznie formalne. Alkohole, pomimo że w skład ich wchodzi grupa hydroksylowa, nie są zasadami, t. j. nie odszczepiają w wodnych roztworach jonu hydroksylowego, wogóle ulegają w wodnych roztworach elektrolitycznej dyssocyacji tylko w stopniu minimalnym. Dlatego też przebieg reakcji pomiędzy alkoholami i kwasami jest zgoła odmienny od tworzenia się soli z zasad i kwasów. Tworzenie się soli odbywa się w nieskończenie krótkim okresie czasu, albowiem w grę tutaj wchodzą jony; jonowe reakcje odbywają się wogóle momentalnie. Esteryfikacja natomiast alkoholi wymaga, szczególniej w niższych temperaturach, dłuższego czasu

Najprostszemi estrami są chlorowcowe pochodne węglowodorów. które zresztą, jak już wiemy, wytwarzać się mogą także przy działaniu bezpośredniem chlorowców (chloru i bromu) na węglowodory, Reakcję pomiędzy alkoholami a kwasami chlorowcowodorowemi oddaje następujące ogólne równanie:

$$C_nH_{2n+1} . OH + HX = H_2O + C_nH_{2n+1} X,$$

które o tyle różni się od równania wyobrażającego reakcję pomiędzy alkoholem i kwasem tlenowym:

$$C_nH_{2n+1}OH + OH\,NO_2 = C_nH_{2n+1} - O - NO_2 + H_2O,$$

że według niego cała grupa hydroksylowa kwasu ulega wyeliminowaniu. To ostatnie formułowanie jest jednak dowolne; zdaje się, że równie dobrze można formułować jak następuje:

$$C_nH_{2n+1}OH + H\,ONO_2 = C_nH_{2n+1} - O - NO_2 + H_2O.$$

Dotychczasowe przynajmniej badania jasnej odpowiedzi w tej mierze nie dały. Estry więc możemy uważać nietylko za pochodne alkoholi, których wodór hydroksylowy został podstawiony przez resztę kwasową, ale także za kwasy, których wodór został podstawiony przez rodnik alkilowy. Ta ostatnia definicja określa estry kwasów chlorowcowodorowych.

α) Estry kwasów nieorganicznych.

a) Chlorowcoalkile lub estry kwasów chlorowcowodorowych. W celu otrzymania chlorowcoalkilów nasyca się alkohol suchym chlorowcowodorem i ogrzewa w zamkniętych naczyniach. Zamiast chlorowcowodoru można użyć też chlorowcometalu i stężonego kwasu siarczanego:

$$C_2H_5.OH + H_2SO_4 + KBr = C_2H_5Br + H_2O + KHSO_4.$$

Bardzo ważną jest także metoda następująca: alkohol ogrzewa się z chlorowcowem połączeniem fosforu:

$$3\,C_2H_5.OH + PBr_3 = 3\,C_2H_5.Br + P(OH)_3;$$

obok powyższej głównej reakcji zachodzi jeszcze inna, mianowicie:

$$PBr_3 + 3\,C_2H_5.OH = 3HBr = P(OC_2H_5)_3,$$

t. j. wytwarza się ester etylowy kwasu fosforawego. Można powyższą reakcję korzystnie modyfikować w ten sposób, że alkohol zadaje się fosforem czerwonym (na trzy cząsteczki alkoholu jeden gramoatom fosforu), dobrze chłodzi utworzoną zawiesinę i dodaje kroplami trzy gramocząsteczki bromu. Brom daje z fosforem bromek fosforu, który zaraz po utworzeniu reaguje w dalszym ciągu z alkoholem.

Następująca tabelka informuje o własnościach fizycznych niektórych chlorowcoalkilów:

	p. wrzenia	ciężar wł.
Chlorek metylu ($CH_3 . Cl$)	— 23·7	0·952
„ etylu ($C_2H_5 . Cl$)	+ 12·2	0·918
„ n-propylu ($C_3H_7 . Cl$)	+ 46·5	0·912
Bromek metylu ($CH_3 . Br$)	+ 4·5	1·732
„ etylu (C_2H_5Br)	+ 38·4	1·496
„ n-propylu (C_3H_7Br)	+ 71·0	1·383
Jodek metylu (CH_3I)	+ 42·3	2·334
„ etylu (C_2H_5I)	+ 72·3	1·979
„ n-propylu (C_3H_7I)	+102·5	1·786

b) Estry kwasów tlenowych otrzymuje się według następujących trzech metod:

1) przez działanie kwasu na alkohol:

$$C_2H_5 . OH + HONO_2 = C_2H_5 . O . NO_2 + H_2O;$$

2) przez działanie chlorowcoalkilów na sole srebrowe:

$$Ag_2SO_4 + 2IC_2H_5 = 2AgI + (C_2H_5)_2 SO_4;$$

3) przez działanie chlorków kwasowych na alkohole lub alkoholany:

$$POCl_3 + 3NaOC_2H_5 = 3NaCl + PO(OC_2H_5)_3.$$

Kwasy dwuzasadowe wytwarzać mogą dwa szeregi estrów, estry obojętne i kwaśne, n. p.:

$$SO_2 \Big< {OC_2H_5 \atop OC_2H_5} \quad \text{ester obojętny}$$

$$SO_2 \Big< {OC_2H_5 \atop OH} \quad \text{ester kwaśny.}$$

Estry kwaśne wytwarzać mogą sole, dzięki zawartości jednego atomu wodoru, który może ulec odszczepieniu w postaci jonu wodoru, n. p.

$$SO_2\left\langle\begin{matrix}OC_2H_5\\ONa\end{matrix}\right. \quad \text{albo} \quad \begin{matrix}SO_2\left\langle\begin{matrix}OC_2H_5\\O\end{matrix}\right.\\ SO_2\left\langle\begin{matrix}O\\OC_2H_5\end{matrix}\right.\end{matrix}\!\!\!\!\!\!\!\!\!>Ba$$

Kwaśne estry kwasu siarkowego przy ogrzewaniu przemieniają się w estry obojętne, jednocześnie odtwarza się cząsteczka kwasu siarkowego:

$$SO_2\left\langle\begin{matrix}OC_2H_5\\OH\end{matrix}\right. + SO_2\left\langle\begin{matrix}OH\\OC_2H_5\end{matrix}\right. = SO_2\left\langle\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right. + SO_2\left\langle\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix}\right.$$

Kwaśny siarczan etylowy powstaje łatwo przy zmieszaniu równocząsteczkowych ilości kwasu siarkowego i alkoholu etylowego absolutnego. Reakcja nie jest jednak ilościową, t. j. część alkoholu i kwasu siarkowego w reakcję nie wchodzi, skutkiem tego, że reakcja:

$$SO_2\left\langle\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right. + HO.C_2H_5 = H_2O + SO_2\left\langle\begin{matrix}OC_2H_5\\OH\end{matrix}\right.$$

jest odwracalną (porównaj esteryfikację kwasów organicznych). Pragnąc z utworzonej mieszaniny wyosobnić ester kwaśny, traktuje się ją węglanem barowym, który strąca kwas siarkowy w postaci siarczanu barowego, a z kwaśnym estrem wytwarza rozpuszczalną sól barową (patrz wyżej), którą, po odpowiedniem stężeniu jej roztworu wodnego, otrzymuje się w stanie krystalicznym. Sól ta wreszcie, po rozłożeniu obliczoną ilością kwasu siarkowego, daje wolny kwaśny ester.

Estry kwasu siarkowego mają liczne zastosowania w praktyce laboratoryjnej i w technice (porównaj fabrykację eteru).

Jeden z estrów kwasu azotowego, mianowicie nitrogliceryna, służy do fabrykacji dynamitu i innych materjałów wybuchowych.

β) Etery.

Etery można uważać za pochodne alkoholi, których atom wodoru grupy hydroksylowej ulega podstawieniu przez grupy alkilowe. Zgodnie z tem zapatrywaniem na ich budowę etery powstają z alkoholanów przez działanie chlorowcoalkilów:

$$C_nH_{2n+1}ONa + IC_nH_{2n+1} = NaI + (C_nH_{2n+1})_2O.$$

Ponieważ przytem natura alkilów niema większego wpływu na przebieg reakcji, więc można wytwarzać zapomocą tej metody etery mieszane, zawierające w cząsteczce dwa różne alkile:

$$C_nH_{2n+1}ONa + IC_mH_{2m+1} = NaI + \begin{matrix} C_nH_{2n+1} \\ C_mH_{2m+1} \end{matrix}\Big> O.$$

1. **Eter etylowy.** Najlepiej poznanym eterem jest t. zw. eter etylowy albo siarkowy, mający liczne zastosowania jako doskonały rozpuszczalnik różnych ciał organicznych i jako środek narkotyczny Nazwa eter „siarkowy" pochodzi stąd, że faktycznie przygotowuje się go z pomocą kwasu siarkowego, przyczem produktem pośrednim jest kwaśny eter etylowy. kwasu siarkowego (siarczanego). Przy ogrzewaniu kwasu siarkowego (9 części) z nadmiarem alkoholu etylowego (5 części) w temperaturze 140° wytwarza się w pierwszej chwili kwas etylosiarczany:

$$C_2H_5OH + SO_2(OH)_2 = H_2O + SO_2\Big<\begin{matrix} OC_2H_5 \\ OH \end{matrix}$$

który reaguje z drugą cząsteczką alkoholu etylowego, dając kwas i eter etylowy:

$$SO_2\Big<\begin{matrix} OC_2H_5 \\ OH \end{matrix} + C_2H_5OH = H_2SO_4 + O\Big<\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5. \end{matrix}$$

Woda wytworzona w pierwszem stadjum reakcji wraz z eterem etylowym opuszcza ogrzaną mieszaninę. Z chwilą rozpoczęcia destylacji dopuszcza się do ogrzanej masy alkoholu, regulując dopływ w ten sposób, ażeby pierwotna objętość płynu była mniej więcej zachowana. W tych warunkach produkcja eteru odbywa się bez przerwy i dopiero z chwilą, gdy ilość dolanego alkoholu wyniesie sześciokrotną pierwotnie użytej, destylat zaczyna zawierać alkohol, którego ilość wciąż wzrasta. Wreszcie produkcja eteru całkiem ustaje. Fakt ten tłumaczy się tem, że obok reakcji oddanych zapomocą powyższych równań, zachodzi jeszcze trzecia, mianowicie rozkład kwasu etylosiarkowego przez wodę, wytwarzaną podczas procesu:

$$\begin{matrix} C_2H_5 . O \\ OH \end{matrix}\!\!>\!SO_2 + H_2O = C_2H_5OH + \begin{matrix} HO \\ HO \end{matrix}\!\!>\!SO_2.$$

Na początku procesu woda ta ulatnia się w większej części wraz z eterem, stopniowo jednak ilość jej nagromadza się i gdy wyniesie pewne minimum, kwas etylosiarkowy wogóle się już wytworzyć nie może, względnie ulega po utworzeniu natychmiastowemu rozkładowi, w myśl powyższego równania. Okoliczność ta tłumaczy też dlaczego, pomimo ciągłej regeneracji kwasu siarkowego, wynikającej na zasadzie powyższych dwu równań, nie można zapomocą danej ilości tego kwasu zeteryfikować nieograniczonych ilości alkoholu.

Otrzymany powyższą metodą eter nie jest zupełnie czysty, zawiera małą domieszkę alkoholu i kwasu siarkowego. W celu wydzielenia ostatniego zadaje się surowy eter wapnem palonem i ponownie destyluje. Otrzymany tym razem eter uwalnia się od alkoholu przepłókując małą ilością wody; po oddzieleniu jej suszy się eter chlorkiem wapniowym i destyluje wreszcie jeszcze raz.

Eter etylowy jest płynem bezbarwnym, wrzącym w temperaturze 35·6°, a zestalającym się dopiero w temperaturze —113°; posiada charakterystyczny zapach, działa na organizmy przy wdychaniu narkotycznie. W wodzie jest nieco rozpuszczalny, z alkoholem miesza się we wszelkich stosunkach. Zapala się bardzo łatwo i płonie płomieniem świecącym.

2. **Eter metylowy** $(CH_3)_2O$ jest w temperaturze zwykłej gazem. Otrzymuje się go z alkoholu metylowego w sposób analogiczny, jak eter etylowy.

Wyższe homologi są płynami lub ciałami stałemi: zastosowań nie mają.

Etery są naogół ciałami bardzo trwałemi. Najłatwiej ulegają rozkładowi pod wpływem kwasów chlorowcowodorowych, przyczem dają cząsteczkę alkoholu i chlorowcoalkilu:

$$(C_2H_5)_2O + HCl = C_2H_5OH + C_2H_5Cl.$$

Rozkład ten odbywa się szczególnie łatwo pod wpływem stężonego jodowodoru.

4. Aldehydy (Alkanale) i Ketony (Alkanony).

Aldehydy i ketony można uważać za produkty utleniania alkoholi. Pierwsze powstają przez utlenienie alkoholi pierwszorzędnych, drugie — drugorzędnych. Następstwem utleniania jest w obu przypadkach wydzielenie dwóch atomów wodoru alkoholi w postaci wody:

$$C_nH_{2n+2}O + O = H_2O + C_nH_{2n}O.$$

Alkohol ulega zatem dehydrogenizacji i stąd nazwa al-dehyd.

Aldehydy różnią się od ketonów zasadniczo tem, że mogą ulegać dalszemu utlenieniu na kwasy organiczne.

Chemizm utleniania alkoholu można sobie wyobrazić w sposób następujący. Alkohole pierwszorzędne, zawierające grupę CH_2OH przemieniają się naprzód w ciała zawierające układ $CH(OH)_2$:

$$R^{1)}-C\begin{cases}H\\ H\leftarrow\\ OH\end{cases} + O = R - C\begin{cases}H\\ OH;\\ OH\end{cases}$$

atom tlenu, dostarczony przez środek utleniający, wsuwa się niejako pomiędzy jeden z wodorów bezpośrednio z węglem połączonych, dzięki czemu powstaje związek, zawierający dwie grupy hydroksylowe w związku z tym samym atomem węgla. Związki takie są jednak na ogół nietrwałe i ulegają wkrótce po utworzeniu odwodnieniu:

$$R\,.\,C\begin{cases}H\\ OH\\ OH\end{cases} = H_2O + R\,.\,C\begin{cases}H\\ \\ O\end{cases}$$

przyczem na utworzenie cząsteczki wody składają się obie grupy hydroksylowe OH. Rezultatem tego jest powstanie ciała, w którem atom tlenu połączony jest zapomocą dwu jednostek wartościowości z atomem węgla. Ugrupowanie $-C\begin{cases}H\\ O\end{cases}$ jest charakterystyczne dla aldehydów, a grupa wspomniana nosi dlatego nazwę aldehydowej.

Utlenianie alkoholi drugorzędnych odbywa się w sposób zupełnie podobny. Można przypuścić, że i w tym przypadku wytwarza się nasamprzód układ dwuhydroksylowy

$$\begin{matrix}R\\ R_1\end{matrix}\Big\rangle CH\,.\,OH + O = \begin{matrix}R\\ R_1\end{matrix}\Big\rangle C\Big\langle\begin{matrix}OH\\ OH\end{matrix}$$

[1]) $R = C_nH_{2n+1}$.

który jednak zaraz traci wodę, przeobrażając się w keton:

$$\begin{matrix} R \\ R_1 \end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} = H_2O + \begin{matrix} R \\ R_1 \end{matrix}\!\!>C = O$$

Grupa CO, przyczepiona bezpośrednio, jak w ketonach, do dwóch atomów węgla, nosi nazwę ketonowej. O ile występuje jako składnik grupy aldehydowej lub innych pokrewnych, nosi nazwę grupy *karbonilowej*.

Za powyższem tłumaczeniem sposobu tworzenia się aldehydów i ketonów przemawia przedewszystkiem ta okoliczność, że alkohole trzeciorzędne, które obok węgla połączonego z grupą hydroksylową nie zawierają żadnych atomów wodoru, nie dają się utleniać ani na aldehydy ani na ketony, zawierające w cząsteczce tę samą ilość atomów węgla, co alkohol trzeciorzędny.

Oprócz omówionych metod otrzymywania aldehydów i ketonów, na uwagę zasługują jeszcze następujące:

1. Przy suchej destylacji soli kwasów tłuszczowych, z wyjątkiem kwasu mrówkowego, powstają ketony. W warunkach tych octan wapniowy daje aceton:

$$\begin{matrix} CH_3 . CO/O \frac{Ca}{2} \\ CH_3 . /COO \frac{Ca}{2} \end{matrix} = CH_3 . CO . CH_3 + CaCO_3 .$$

Stosując mieszaninę soli dwu różnych kwasów, otrzymuje się zapomocą powyższej metody ketony mieszane, t. j. takie, w których grupa ketonowa stoi w związku z dwoma różnemi alkilami:

$$\begin{matrix} CH_3 . CO/O \frac{Ca}{2} \\ C_2H_5 . /COO \frac{Ca}{2} \end{matrix} = CH_3 . CO . C_2H_5 + CaCO_3 .$$

Jeżeli wreszcie jednym ze skladników takiej mieszaniny jest mrówczan sodowy lub wapniowy, otrzymuje się aldehydy:

$$\begin{matrix} CH_3 . CO/ONa \\ H . /COONa \end{matrix} = Na_2CO_3 + CH_3 . CHO .$$

2. Inna metoda polega na ogrzewaniu z wodą chlorowcowych pochodnych węglowodorów, zawierających dwa atomy chlorowca w związku z tym samym atomem węgla. Zależnie od budowy tej chlorowcowej pochodnej powstanie aldehyd lub keton:

$$CH_3.CH\begin{matrix}\diagup Cl\\ \diagdown Cl\end{matrix} + \begin{matrix}H-OH\\ H-OH\end{matrix} = 2HCl + CH_3CH\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown OH\end{matrix}$$

$$CH_3.CH\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown OH\end{matrix} = CH_3CHO + H_2O$$

$$\begin{matrix}CH_3\\ |\\ C.Cl_2\\ |\\ CH_3\end{matrix} + \frac{HOH}{HOH} = 2HCl + \begin{matrix}CH_3\\ |\\ C\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown OH\end{matrix}\\ |\\ CH_3\end{matrix} \; ; \; \begin{matrix}CH_3\\ |\\ C\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown OH\end{matrix}\\ |\\ CH_3\end{matrix} = H_2O + \begin{matrix}CH_3\\ |\\ CO\\ |\\ CH_3\end{matrix}$$

3. Ketony wreszcie otrzymuje się za pośrednictwem chlorków kwasowych i połączeń alkilów z cynkiem. Ciała te, łącząc się z sobą, wytwarzają przez addycję związek łatwo ulegający rozkładowi pod wpływem wody na keton, węglowodór, tlenek cynkowy i chlorowodór:

$$C_nH_{2n+1}.C\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup O\\ \diagdown Cl\end{matrix} + Zn\begin{matrix}\diagup CH_3\\ \diagdown CH_3\end{matrix} = C_nH_{2n+1}.C\begin{matrix}\diagup O-Zn-CH_3\\ -CH_3\\ \diagdown Cl\end{matrix}$$

$$C_nH_{2n+1}.C\begin{matrix}\diagup O-Zn-CH_3\\ -CH_3\\ \diagdown Cl\end{matrix} + \begin{matrix}HO\\ |\\ H\end{matrix} = C_nH_{2n+1}.CO.CH_3 + ZnO +$$

$$+ CH_4 + HCl.$$

Ta ostatnia metoda stanie się lepiej zrozumiałą po zapoznaniu się z kwasami.

Reakcje aldehydów i ketonów.

Aldehydy i ketony zachowują się w kilku reakcjach w sposób analogiczny. Obie grupy ciał odznaczają się przedewszystkiem reakcjami addycyjnemi, t. j. łączą się z niektóremi ciałami bezpośrednio. Do takich reakcyj należy przedewszystkiem *przyłączenie*

wodoru. Aldehydy dają przytem alkohole pierwszorzędne, a ketony drugorzędne:

$$CH_3 . C \begin{cases} O \\ H \end{cases} + 2H = CH_3 . C \begin{cases} OH \\ H \\ H \end{cases}$$

$$CH_3 . CO . CH_3 + 2H = CH_3 . CH . (OH) . CH_3 .$$

Addycja wodoru zachodzi najłatwiej pod wpływem ortęci sodowej w obecności wody, czyli pod wpływem wodoru in statu nascendi.

Aldehydy i ketony reagują też łatwo z *siarczynem kwaśnym*

$$C_nH_{2n+1} . C \begin{cases} O \\ H \end{cases} + NaHSO_3 = C_nH_{2n+1}C \begin{cases} OH \\ O . SO_2Na \\ H \end{cases}$$

$$\begin{matrix} C_nH_{2n+1} \\ C_nH_{2n+1} \end{matrix} \Big\rangle C = O + NaO.SO.OH = \begin{matrix} C_nH_{2n+1} \\ C_nH_{2n+1} \end{matrix} \Big\rangle C \begin{cases} OH \\ O . SO_2 . Na \end{cases}$$

Z pośród ketonów reagują z kwaśnym siarczynem szczególnie łatwo t. zw. metyloketony, zawierające grupę metylową w związku z ketonową.

Związki kwaśnych siarczynów z aldehydami i ketonami mogą służyć do wyosobnienia tych ciał w stanie czystym.

Szczególnie ważną jest addycyjna reakcja pomiędzy *kwasem pruskim* a aldehydami i ketonami:

$$CH_3 . C \begin{cases} O \\ H \end{cases} + HCN = CH_3 . C \begin{cases} OH \\ CN \\ H \end{cases}$$

$$CH_3 . CO . CH_3 + HCN = CH_3 . C \begin{cases} OH \\ CH_3 \\ CN \end{cases}$$

powstają przytem oksynitryle, z których można otrzymać związki, mające jednocześnie charakter kwasu i alkoholu, czyli t. zw. hydroksykwasy.

Inne reakcje aldehydów i ketonów opierają się na własności podstawiania się atomu tlenu grupy karbonilowej przez pewne rodniki dwuwartościowe.

Z hydroksylaminem aldehydy dają aldoksymy:

$$CH_3 . C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup O}{\diagdown H} + H_2N . OH = H_2O + CH_3 . \underset{\displaystyle H}{\underset{|}{C}} = NOH$$

a ketony — **ketoksymy**:

$$CH_3 . CO . CH_3 + H_2N . OH = H_2O + CH_3 . \underset{\displaystyle NOH}{\underset{\|}{C}} . CH_3$$

Aldoksymy i **ketoksymy** powstają więc przez podstawienie atomu tlenu grupy **karbonilowej** przez dwuwartościowy rodnik NOH, zwany oksimidowym.

Aldoksymy i **ketoksymy** występują w postaci ciał płynnych lub stałych, krystalicznych i mają zarówno własności kwaśne, jak zasadowe. Z kwasami wytwarzają sole, w których azot, podobnie jak w solach amonowych, występuje jako pierwiastek pięciowartościowy:

$$CH_3 - \underset{\displaystyle H}{\underset{|}{C}} = N . OH + HCl \rightarrow HO - \underset{H \quad Cl}{\underset{\diagup \diagdown}{N}} = CH . CH_3 .$$

Z drugiej strony wodór grupy oksimidowej może być podstawiony przez metale tak jak w kwasach:

$$CH_3 . \underset{\displaystyle H}{\underset{|}{C}} : N . ONa.$$

Z oksymów można regenerować aldehydy i ketony przez działanie wrzącego rozcieńczonego kwasu solnego:

$$CH_3 . CH : NOH + H_2O = CH_3 . CHO + H_2N . OH.$$

Z *fenilohydrazynem*, związkiem budowy $C_6H_5 . NH . NH_2$, aldehydy i ketony dają fenilohydrazony, które powstają w sposób analogiczny jak oksymy:

$$C_nH_{2n+1} . C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup O}{\diagdown H} + H_2N . NH . C_6H_5 = H_2O + C_nH_{2n+1}\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{C}} = N . NHC_6H_5$$

$$(C_nH_{2n+1})_2C = O + H_2N . NH . C_6H_5 = H_2O + (C_nH_{2n+1})_2C : N . NHC_6H_5 .$$

Wreszcie zupełnie analogicznie zachowują się aldehydy i ketony wobec *semikarbazydu*, ciała o budowie $H_2N . NH . CONH_2$:

$$\underset{\displaystyle\mathrm{H}}{\mathrm{C_nH_{2n+1}}\,.\,\mathrm{C}}\!:\mathrm{O}+\mathrm{H_2N.NH.CONH_2}\rightarrow\mathrm{H_2O}+\mathrm{C_nH_{2n+1}}\,\underset{\displaystyle\mathrm{H}}{\mathrm{C}}\!:\mathrm{N.NHCONH_2}$$

$$\mathrm{(C_nH_{2n+1})_2CO+H_2N\,.\,NH\,.\,CONH_2=}$$
$$\mathrm{=H_2O+(C_nH_{2n+1})_2C:N\,.\,NHCONH_2}.$$

Powstają w ten sposób semikarbazony.

Oprócz powyższych reakcyj, charakteryzujących zarówno aldehydy jak ketony, znamy jeszcze takie, które są charakterystyczne tylko dla pierwszych.

Aldehydy reagują łatwo z *amonjakiem*, wytwarzając aldehydoamonjaki:

$$\mathrm{C_nH_{2n+1}\,.\,C}\!\begin{array}{l}\nearrow\!\!\!\!/\,\mathrm{O}\\ \searrow\mathrm{H}\end{array}+\mathrm{NH_3=C_nH_{2n+1}CH\,.\,ONH_3}$$

Ciała te powstają łatwo, gdy do roztworu aldehydów w suchym eterze wprowadza się suchy amonjak.

Aldehydoamonjaki bardzo łatwo rozkładają się pod wpływem kwasów, regenerując aldehydy. Poddane suchej destylacji wytwarzają zasady pirydynowe. Związki ketonów z amonjakiem są znacznie trwalsze.

Z *alkoholami* aldehydy łączą się w obecności kwasu solnego, dając *acetale* (*alkandiolany alkilów*):

$$\mathrm{C_nH_{2n+1}\,.\,C}\!\begin{array}{l}/\!\!/\mathrm{O}\\ \backslash\mathrm{H}\end{array}+\begin{array}{c}\mathrm{HOC_2H_5}\\ \mathrm{HOC_2H_5}\end{array}=\mathrm{H_2O}+\mathrm{C_nH_{2n+1}}\,\underset{\displaystyle\mathrm{H}}{\mathrm{C}}\!\begin{array}{l}/\mathrm{OC_2H_5}\\ \backslash\mathrm{OC_2H_5}\end{array}$$

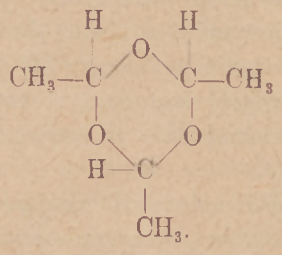
Acetale są płynami o przyjemnym zapachu aromatycznym, wrzącemi bez rozkładu. Pod wpływem stężonych kwasów rozszczepiają się na alkohole i aldehydy. Zachowanie się takie popiera powyżej podaną budowę acetali, t. j. przypuszczenie, że grupy alkilowe alkoholi przy wytwarzaniu acetali pozostają w związku z atomami tlenu, a nie z atomami węgla, wiązań bowiem pomiędzy węglami zapomocą ogrzewania z kwasami z reguły rozerwać nie można. Związkami analogicznemi do acetali są połączenia bezwodników kwasowych z aldehydami:

$$\mathrm{CH_3\,.\,C}\!\begin{array}{l}/\!\!/\mathrm{O}\\ \backslash\mathrm{H}\end{array}+\mathrm{O}\!\begin{array}{l}/\mathrm{COCH_3}\\ \backslash\mathrm{COCH_3}\end{array}=\mathrm{CH_3\,.}\,\underset{\displaystyle\mathrm{H}}{\mathrm{C}}\!\begin{array}{l}/\mathrm{O-COCH_3}\\ \backslash\mathrm{O-COCH_3}\end{array}$$

Dalej zwrócić należy uwagę na tę okoliczność, że aldehydy ulegają łatwo *polimeryzacji*, t. j. że pod wpływem niektórych czynników przemieniają się w ciała nowe, których masa molekularna jest dwa razy lub kilkakrotnie większą od masy cząsteczkowej pierwotnego aldehydu, przy niezmienionym składzie procentowym. Aldehyd octowy n. p., który wre w temp. 22°, przemienia się, pod wpływem kilku kropli stężonego kwasu siarczanego, w związek nowy, wrzący w temp. 124°. Skład elementarny tego ciała nie różni się od składu aldehydu octowego, t. j. daje się przedstawić przez wzór C_2H_4O. Gęstość jego pary jest natomiast trzy razy większą niż odnośna wartość aldehydu, a zatem i masa cząsteczkowa jest trzy razy większą, zgodnie z wzorem $(C_2H_4O)_3 = C_6H_{12}O_3$.

Produkt owej polimeryzacji aldehydu octowego nosi nazwę *paraldehydu.*

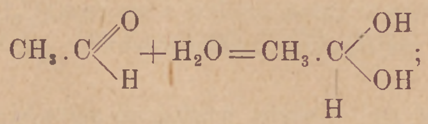
Paraldehyd pod wieloma względami różni się od ciała, z którego powstał. Przedewszystkiem ciało to nie ma już charakteru aldehydów. Odczynniki na grupę karbonilową nie reagują z paraldehydem, nie zawiera więc on grupy C:O. Podobnie też trzeba wykluczyć w tem ciele obecność grupy hydroksylowej, albowiem nie reaguje ono ani z sodem, ani wogóle z odczynnikami na grupy hydroksylowe. Uwzględniając powyższe fakty, jak również okoliczność, że paraldehyd pod wpływem destylacji z rozcieńczonym kwasem siarkowym odtwarza aldehyd zwyczajny, co przemawia przeciw przypuszczeniu, że akt polimeryzacji jest w danym przypadku następstwem połączenia się trzech cząsteczek aldehydu zapomocą wartościowości atomów węgla, podano dla paraldehydu następujący wzór konstytucyjny:

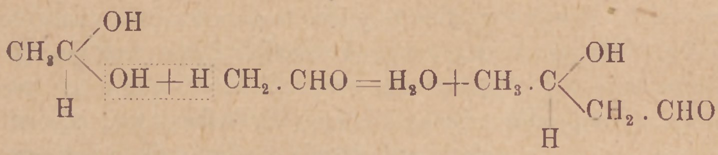


Polimeryzacja aldehydu octowego może jednak odbyć się jeszcze w innych kierunku. Pod wpływem rozcieńczonego wodzianu potasowego aldehyd przemienia się w ciało odmienne od paraldehydu, którego skład jest taki sam, jak aldehydu, lecz którego czą-

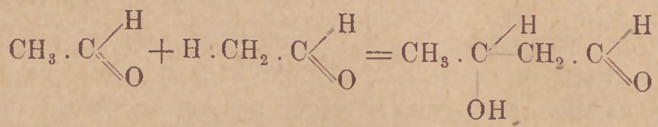
steczki są dwa razy cięższe. Wzór tego nowego ciała, zwanego *aldolem*, jest $C_4H_8O_2$. Aldol zawiera niewątpliwie zarówno układ aldehydowy, jak hydroksylowy, albowiem odczynniki na te grupy dają z aldolem wyniki dodatnie. Następnie nie ulega wątpliwości, że przy wytwarzaniu cząsteczki aldolu cząsteczki aldehydu kojarzą się za pośrednictwem atomów węgla, albowiem przy utlenianiu aldol przemienia się w pochodną butanu, kwas n-oksymasłowy.

Powstawanie aldolu można tłumaczyć sobie, przyjmując, że część aldehydu pod wpływem wodzianu potasu przetwarza się w związek dwuhydroksylowy, który zaraz po utworzeniu się kondensuje się z inną cząsteczką aldehydu:





Prawdopodobniej jednak zachodzi bezpośrednia kondensacja pomiędzy dwiema cząsteczkami aldehydu:



Fakt, że produkt ten zawiera grupę hydroksylową i jednocześnie aldehydową, że jest więc zarówno alkoholem jak aldehydem, spowodował właśnie nadanie mu nazwy aldolu — ald[ehydalkoh]ol.

Pod wpływem więcej stężonych roztworów wodzianu potasowego aldehydy przemieniają się w czerwono-żółtą żywicę, t. zw. aldehydową.

Wreszcie podkreślić należy odtleniające własności aldehydów. Roztwór amonjakalny srebra, przyrządzony w ten sposób, że do roztworu azotanu srebrowego w wodzie dodaje się kroplami rozcieńczonego amonjaku aż do zniknięcia początkowo wytworzonego osadu, wydziela pod wpływem aldehydu, przy słabem ogrzaniu, metaliczne srebro, w postaci błyszczącego źwierciadła.

W myśl uchwał genewskich nazwę aldehydów tworzy się przez dodanie do nazwy węglowodoru końcówki *al*, a ketonów końcówki *on*.

1. Aldehyd mrówkowy H.CHO. (Metanal). Aldehyd mrówkowy, odgrywający ważną rolę w przemyśle, a także w lecznictwie i higjenie stosowanej, otrzymuje się przez utlenianie alkoholu drzewnego (metylowego):

$$CH_3.OH + O = H_2C\begin{cases}OH\\OH\end{cases};$$

$$H_2C\begin{cases}OH\\OH\end{cases} = H_2O + H_2CO.$$

Utlenianie uskutecznia się w ten sposób, że mieszaninę powietrza i pary alkoholu metylowego przepuszcza się przez rozgrzany zwój drutu miedzianego, który odgrywa rolę substancji katalitycznej. Wytworzony aldehyd mrówkowy przepuszcza się przez wodę, która go wchłania. Aldehyd mrówkowy jest w temperaturze zwykłej gazem, który przy silnem oziębieniu można skroplić na płyn wrzący w — 20°. W temperaturach wyższych ulega polimeryzacji, dając krystaliczną masę, która przy silnem ogrzaniu odtwarza znów aldehyd mrówkowy zwykły. Masy cząsteczkowej owego produktu polimeryzacji, zwanego oksymetylenem, dotychczas nie znamy. Prawdopodobny jest wzór $(CH_2O)_3$.

Z amonjakiem aldehyd mrówkowy reaguje odmiennie jak zwykłe aldehydy, nie daje mianowicie zwykłego produktu kondensacyjnego, a natomiast t. zw. sześciometylenotetramin, który pod nazwą urotropiny ma zastosowanie w lecznictwie.

Roztwór wodny aldehydu mrówkowego nosi nazwę formaliny albo formolu. Działa on trująco, przedewszystkiem na organizmy niższe, skutkiem czego służy do odkażania. Większe przestrzenie odkaża się w ten sposób, że przez gotowanie formaliny w odpowiednich aparatach rozprzestrzenia się lotny aldehyd mrówkowy we wszystkich kierunkach; po pewnym czasie w celu związania aldehydu i usunięcia przykrego jego zapachu wprowadza się do dezynfekowanej przestrzeni amonjak, który przemienia aldehyd w bezwonny sześciometylenotetramin $C_6H_{12}N_4$.

2. Aldehyd octowy $CH_3 . CHO$ (Etanal) otrzymuje się albo przez utlenianie alkoholu etylowego, albo zapomocą jakiejkolwiek z wyżej omówionych metod ogólnych. Utlenianie alkoholu wykonywa się korzystnie w następujących warunkach: do 3 części alkoholu 90% dodaje się kroplami mieszaniny utleniającej, złożonej z 3 części dwuchromianu potasowego, rozpuszczonego w 12 częściach wody i 4 częściach stężonego kwasu siarkowego. Aldehyd wydzielony przy destylacji miesza się z amonjakiem i wreszcie wydziela z aldehydoamonjaku przez działanie rozcieńczonego kwasu siarkowego.

Aldehyd octowy, zwany tak, gdyż przy utlenianiu daje kwas octowy, jest płynem bezbarwnym, o zapachu charakterystycznym, wrzącym w 21°. W temp. — 120° zestala się na masę krystaliczną. Ma techniczne zastosowanie w wyrobie paraldehydu i chinaldyny.

3. Wyższe aldehydy $C_nH_{2n+1} . C\begin{smallmatrix} /O \\ \backslash H \end{smallmatrix}$ otrzymuje się albo przy utlenianiu odpowiednich pierwszorzędnych alkoholi, albo przez ogrzewanie soli wapniowych kwasów tłuszczowych z mrówczanem wapniowym.

Najłatwiej otrzymuje się aldehyd enantolowy, czyli enantol $CH_3(CH_2)_5 . CHO$. Ciało to powstaje podczas destylacji kwasu rycynooleinowego, obok kwasu undecylenowego:

$$C_{18}H_{34}O_3 = \underset{\text{kw. undecylenowy.}}{C_{10}H_{19}CO_2H} + CH_3(CH_2)_5 . CHO$$

4. Aceton (Propanon). Najprostszym ketonem jest aceton, otrzymywany na wielką skalę przez destylację suchą drzewa. Odgrywa ważną rolę jako rozpuszczalnik różnych ciał organicznych, w fabrykacji niektórych materjałów wybuchowych i środków leczniczych, jak sulfonal.

Aceton jest płynem bezbarwnym, wrzącym w temperat. 56·3°. W temp. — 94° zestala się. Przy redukcji aceton daje alkohol izopropylowy:

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_3 \end{array} + 2H = \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

Z amonjakiem aceton wytwarza związki, podobnie jak inne

ketony, które różnią się znacznie swem zachowaniem od odnośnych połączeń aldehydów. Reakcje zachodzące oddają równania następujące:

$$2\,C_3H_6O + NH_3 - H_2O = C_6H_{13}NO \text{ dwuacetonamin}$$
$$3\,C_3H_6O + NH_3 - 2H_2O = C_9H_{17}NO \text{ trójacetonamin.}$$

Pierwszemu nadają wzór:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix}CH_2.COCH_3\\NH_2\end{matrix}$$

drugiemu zaś:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix}CH_2.CO.CH_2\\NH_2 \quad\cdot\quad NH_2\end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$$

Z hydroksylaminem acetou wytwarza acetoksym $(CH_3)_2.C:NOH$ o p. t. 59—60.

5. Kwasy tłuszczowe $C_n H_{2n} O_2$.

Wyżej wspomniano, że aldehydy ulegają łatwo utlenianiu, wytwarzając ciała o charakterze kwaśnym. Powstają w ten sposób kwasy organiczne, które zawierają w cząsteczce o jeden atom tlenu więcej niż aldehydy. Sposób tworzenia się tych ciał tłumaczy równanie następujące:

$$CH_3.C\!\begin{matrix}{}^{/\!/}O\\ {}_{\backslash}H\end{matrix} + O = CH_3.C\!\begin{matrix}{}^{/\!/}O\\ {}_{\backslash}OH\end{matrix}$$

według którego, przy utlenianiu aldehydów wsuwa się niejako atom tlenu pomiędzy atomy węgla i wodoru, wytwarzając układ hydroksylowy. Pogląd ten na budowę kwasów można poprzeć zapomocą szeregu reakcyj, które wszystkie przemawiają zą obecnością w kwasach układu $C\!\begin{matrix}{}^{/\!/}O\\ {}_{\backslash}OH\end{matrix}$, zwanego *karbonowym* (*karboksylowym*).

Bardzo ogólne zastosowanie ma następująca synteza kwasów. Chlorowcowe pochodne węglowodorów ogrzewa się z cyjankiem srebrowym, przyczem zachodzi reakcja pomiędzy chlorowcem i srebrem, podczas gdy grupa cyjanowa łączy się z alkilem:

$$CH_3I + AgCN = AgI + CH_3.CN.$$

Utworzony związek, cyjanek metylu lub nitryl, przemienia się

pod wpływem czynników hydrolitycznych, jak jonów wodorowych lub hydroksylowych, w kwas organiczny i amonjak:

$$CH_3 . CN + 2 H_2O = CH_3 . COOH + NH_3.$$

Nie może ulegać wątpliwości, że utworzenie się w danym przypadku układu karbonowego jest następstwem rozerwania wiązań pomiędzy atomem węgla układu cyjanowego CN i azotem, albowiem rozerwanie wiązań w więcej złożonych nitrylach w innem miejscu miałoby w następstwie rozerwanie łańcucha węglowego. Chemizm owego rozkładu hydrolitycznego nitrylów, który nosi też nazwę zmydlania, można tłumaczyć sobie w rozmaity sposób. Można przypuścić, że bezpośrednim produktem reakcji jest związek trójhydroksylowy, wytwarzający się według następującego schematu:

$$CH_3 . C \equiv N + \begin{matrix} HHO \\ HHO \\ HHO \end{matrix} = NH_3 + CH_3 . C \begin{matrix} \diagup OH \\ -OH \\ \diagdown OH \end{matrix}$$

Ciało to nie jest jednak trwałem, podobnie jak produkt analogiczny, wytwarzający się przy utlenianiu alkoholi drugo- lub pierwszorzędnych, prowadzący do ketonów i aldehydów. Wkrótce po utworzeniu się traci ono wodę, w myśl reguły ogólnej, że atom węgla nie może stać w związku bezpośrednim z większą ilością grup hydroksylowych, niż jedną:

$$CH_3 . C \begin{matrix} \diagup OH \\ -OH \\ \diagdown OH \end{matrix} = H_2O + CH_3 . C \begin{matrix} \diagup\!\!\diagup O \\ \\ \diagdown OH \end{matrix}$$

Tłumaczenie powyższe opiera się głównie na fakcie, że chociaż połączenia zawierające grupę $C \begin{matrix} \diagup OH \\ -OH \\ \diagdown OH \end{matrix}$ normalnie istnieć nie mogą, związki zawierające układ pochodny tamtego, mianowicie $C \begin{matrix} \diagup OC_2H_5 \\ -OC_2H_5 \\ \diagdown OC_2H_5 \end{matrix}$ do rzadkości nie należą.

Ważna jest także synteza kwasów z alkoholanów metali przez działanie tlenku węglowego:

$$CH_3 . ONa + CO = CH_3 . CO . ONa$$

tutaj cząsteczka alkoholanu ulega jak gdyby rozerwaniu na alkil

i układ ONa, które zapomocą wytworzonych wolnych jednostek powinowactwa przyczepiają się bezpośrednio do atomu węgla tlenku węglowego, rozporządzającego jeszcze dwiema jednostkami wartościowości. Ta synteza, jak widzimy, również przemawia za obecnością układu karbonowego w kwasach.

Ciekawą bardzo jest wreszcie najnowsza synteza kwasów, odkryta przez Grignarda. Polega ona na następujących spostrzeżeniach. Jodki alkilów, rozpuszczone w suchym eterze, reagują nader energicznie z magnezem, przyczem na jedną gramocząsteczkę jodku przypada zawsze gramoatom magnezu. Powstawanie tego połączenia tłumaczy się przypuszczeniem, że magnez „wciska się“ pomiędzy alkil i jod, dając związek $C_nH_{2n+1}-Mg-I$. Magnezowe te związki reagują łatwo z bezwodnikiem węglowym, przyłączając jednę cząsteczkę CO_2:

$$CH_3-MgI+CO_2=CH_3-CO-OMgI.$$

Związek ten rozkłada się wreszcie przez wodę, dając obok zasadowego jodku magnezowego, kwas organiczny:

$$CH_3.CO.OMgI+H_2O=CH_3.COOH+MgIOH.$$

Za obecnością grupy karbonowej w kwasach przemawia szereg reakcyj. Obecność układu OH stwierdza się na zasadzie zachowania się kwasów do chlorku fosforawego. Podobnie jak grupa OH alkoholi, tak też grupa OH kwasów w tych warunkach podstawia się przez atom chloru:

$$3\,CH_3.CO.OH+2PCl_3=3HCl+P_2O_3+3\,CH_3.CO.Cl,$$

przyczem powstają *chlorki kwasowe*. W tych ostatnich można podstawić atom chloru przez rodnik alkilowy, a otrzymane ciała muszą mieć charakter ketonów, jeżeli powyższe formułowanie jest usprawiedliwione, co też istotnie ma miejsce. Wreszcie tylko jeden z atomów wodoru kwasu organicznego o dwóch atomach tlenu może być podstawiony przez metal; wodór ów może znajdować się jedynie w układzie karbonowym. Gdyby bowiem stał w związku z którymkolwiek z węgli, w takim razie podstawienie go przez metal, metalu zaś przez rodnik alkilowy powinnoby doprowadzić do kwasu, pochodzącego od wyższego węglowodoru. W rzeczywistości zaś otrzymuje się w tych warunkach t. zw. ester, z którego można odtworzyć pierwotny kwas. Z tego wypływa, że kwasy tego

szeregu można uważać za pochodne węglowodorów, których atom wodoru podstawiono przez jednowartościową grupę karbonową $-C\begin{smallmatrix}\diagup O\\ \diagdown OH\end{smallmatrix}$. Najprostszy kwas organiczny, mianowicie mrówkowy, wyłamuje się z pod tej definicji, albowiem zawiera tylko jeden atom węgla. Jest on poprostu połączeniem grupy karbonowej z wodorem. Kwasy tego szeregu nazywamy tłuszczowemi dlatego, że karbonowe pochodne wyższych węglowodorów wchodzą w skład tłuszczów.

Kwasy organiczne, podobnie jak wszystkie kwasy, zawdzięczają kwasowy charakter okoliczności, że w wodnych roztworach odszczepiają atom wodoru (pochodzący oczywiście z grupy karbonowej) w postaci jonu. Są one zazwyczaj słabemi kwasami, to znaczy, że w stosunkowo znacznych nawet rozcieńczeniach tylko nieznaczna część wszystkich cząsteczek ulega elektrolitycznej dyssocjacji.

Genewska terminologja tworzy nazwy kwasów w zależności od nazw węglowodorów o tej samej ilości atomów węgla w cząsteczce.

1. **Kwas mrówkowy H.COOH (Kwas metanowy).** Kwas mrówkowy *acidum formicicum*, jest ciałem dość rozpowszechnionem w przyrodzie. Znajduje się mianowicie w ciele mrówek, w pokrzywach, w gąsienicach *Bombyx processionea*, w igliwie i w niektórych wydzielinach wyższych ustrojów, n. p. w pocie.

Sztucznie kwas mrówkowy otrzymuje się: 1) przez utlenianie alkoholu metylowego lub aldehydu mrówkowego, 2) przez „zmydlanie“ nitrylu kwasu mrówkowego czyli cyjanowodoru, które się uskutecznia gotowaniem z kwasami lub alkaljami:

$$HCN + 2\,H_2O = HCOOH + NH_3,$$

3) z chloroformu, czyli trójchlorometanu przez działanie alkoholowego roztworu ługu sodowego:

$$CH\,Cl_3 + 4\,KOH = HCOOK + 3\,KCl + 2\,H_2O.$$

Oprócz tego znamy jeszcze inne metody, polegające na więcej skomplikowanych przemianach, o których będzie mowa w dalszym ciągu tych wykładów.

Kwas mrówkowy jest płynem bezbarwnym, o ostrym zapachu. W temperaturze 8·3° zestala się, wre w temp. 101°.

Sole kwasu mrówkowego noszą nazwę mrówczanów. Kwas mrówkowy jest stosunkowo nietrwałym związkiem. W temperaturze 160° ulega rozkładowi na wodór i bezwodnik węglowy $H.COOH = CO_2 + H_2$. W ten sam sposób rozkłada się w temp. zwykłych pod wpływem sproszkowanego rodu, irydu lub rutenu. Ogrzewanie z stężonym kwasem siarkowym powoduje rozkład kwasu mrówkowego na wodę i tlenek węglowy. Mrówczany również łatwo ulegają rozkładowi; sól rtęciowa lub srebrowa dają przy ogrzewaniu wolny metal, bezwodnik węglowy i wolny kwas mrówkowy:

$$2\,H.COOAg = CO_2 + H.COOH + 2\,Ag.$$

2. Kwas octowy $CH_3.COOH$ (Kwas etanowy, metanokarbonowy). Kwas octowy jest zapewne najstarszym znanym kwasem. Wytwarza się przy kwaśnieniu alkoholicznych płynów, n. p. wina lub piwa. W państwie roślinnem kwas octowy występuje zarówno w stanie wolnym, jako też w postaci soli i estrów. Kwas octowy ma liczne zastosowania techniczne przy wyrobie preparatów organicznych i technicznych; roztwór 30% również figuruje w farmakopeach. Sztucznie kwas octowy otrzymuje się zapomocą kilku metod, mianowicie: 1) przez utlenianie alkoholu etylowego albo aldehydu octowego:

$$CH_3.CH_2OH \rightarrow CH_3.C{\overset{=O}{\underset{\diagdown H}{}}} + O \rightarrow CH_3.C{\overset{=O,}{\underset{\diagdown OH}{}}}$$

2) z acetonitrylu przez zmydlanie:

$$CH_3.CN + 2\,H_2O = NH_3 + CH_3.COOH,$$

3) przez działanie tlenku węglowego na metylan sodowy w wyższych temperaturach:

$$CH_3.ONa + CO = CH_3.COONa.$$

Technicznie otrzymuje się kwas octowy albo przez utlenianie alkoholowych płynów (ocet winny), albo przez suchą destylację drzewa. Utlenianie alkoholu w pierwszym przypadku uskutecznia się za pośrednictwem bakteryj i proces prowadzi się w takich warunkach, aby działanie bakteryj możliwie ułatwić, mianowicie przez ułatwienie dostępu znacznych ilości powietrza i przez wytworzenie odpowiedniej temperatury (35°). Warunki powyższe uzyskuje się postępując w sposób następujący. Płyn alkoholowy przepuszcza się przez kadź drewnianą o dwu dnach, z których górne zaopatrzone

jest w znaczną ilość otworów. Kadź wypełniona jest heblowinami drzewa bukowego, a ściany jej ponad dnem górnem posiadają również szereg otworów. Płyn spływa po heblowinach, skutkiem czego powierzchnia jego jest bardzo wielka, przez co ułatwia się utlenianie. Powietrze wpływa przez otwory boczne kadzi od dołu do góry, czyli w kierunku odwrotnym, jak płyn utleniany. Zakażenie płynu potrzebnemi bakterjami odbywa się samorzutnie przez powietrze. Pożywienia zaś organicznego bakterjom dostarczają heblowiny. Przy tego rodzaju intensywnem utlenianiu ciepło reakcji wystarcza, ażeby zawartość kadzi utrzymać w optimum ciepłoty, t. j. 35°.

Drzewo poddane suchej destylacji daje, obok alkoholu drzewnego i acetonu, znaczne ilości kwasu octowego. W celu wyosobnienia tego ostatniego w możliwie czystym stanie zadaje się frakcję destylacyjną, zawierającą główną ilość kwasu octowego, węglanem wapniowym, skutkiem czego powstaje octan wapniowy:

$$2\,CH_3.COOH + CO_3Ca = Ca(COOCH_3)_2 + CO_2 + H_2O.$$

Płyn paruje się do suchości, w celu usunięcia alkoholu metylowego i acetonu, a pozostały, bardzo zresztą zanieczyszczony, octan wapniowy zadaje się kwasem siarkowym stężonym i poddaje destylacji w próżni. W warunkach tych kwas octowy wydziela się w stanie wolnym; oprócz tego wytwarza się siarczan wapniowy. W razie gdyby utworzony kwas octowy był silnie zabarwiony, odbarwia się go przez destylację z środkami utleniającemi, które owe barwne zanieczyszczenie rozkładają, nie naruszając zresztą kwasu octowego.

Kwas octowy bezwodny jest płynem bezbarwnym, który w temp. niższych niż 16·5° się zestala, tworząc masę podobną do lodu. Dlatego kwas octowy, wolny od domieszek wody, nazywają octem lodowym. W temp. 118° kwas octowy wre, a oznaczenie gęstości pary kwasu octowego w temp. nieznacznie przewyższającej punkt wrzenia, prowadzi do masy cząsteczkowej kwasu octowego = 120, czyli że w tych warunkach wzór kwasu octowego jest $C_4H_8O_4$. Wartości normalne, zgodne z wzorem $C_2H_4O_2$, otrzymuje się dopiero w temperaturach leżących ponad 200°. Kwas więc octowy ma zdolność polimeryzowania się. Fakt ten stoi w zgodzie z spostrzeżeniem, że kwas octowy, pomimo obecności w jego cząsteczce tylko jednej grupy karbonowej, może wytwarzać kwaśne sole. Znaną n. p. jest sól $C_4H_7O_4K$, która krystalizuje się przy zmiesza-

niu kwasu octowego ze zwykłym octanem potasowym. Kwaśna owa sól nie jest trwałą, przy ogrzewaniu rozpada się na cząsteczkę kwasu octowego i octanu potasowego, a fakt ten dawniej był wyzyskiwany w otrzymywaniu bezwodnego kwasu octowego:

$$C_4H_7O_4K = C_2H_3O_2K + C_2H_4O_2.$$

Przy mieszaniu kwasu octowego z wodą zauważyć można znaczną kontrakcję i podniesienie się temperatury. Kontrakcja jest szczególnie wielką przy zmieszaniu jednej gramocząsteczki kwasu octowego z jedną gramocząsteczką wody. Niektórzy uważają to zjawisko za dowód istnienia t. zw. ortooctowego kwasu:

$$CH_3.C\begin{matrix}=O\\ \diagdown OH\end{matrix} + H_2O = CH_3.C\begin{matrix}\diagup OH\\ -OH\\ \diagdown OH\end{matrix}$$

Sole kwasu octowego, octany, są naogół łatwo rozpuszczalne w wodzie. Sól srebrowa stanowi wyjątek, rozpuszcza się bardzo trudno. Dość czułą reakcję na kwas octowy daje chlorek żelazowy. Octany dają mianowicie w wodnym roztworze z tym odczynnikiem czerwono-krwiste zabarwienia. Reakcja ta jest jednak o tyle mało charakterystyczna, że kwas mrówkowy i propionowy dają ją również. Najcharakterystyczniejszym dla kwasu octowego jest odczyn kakodylowy, o którym mówimy przy arsynach.

3. Kwas propionowy $C_2H_5.COOH$ (Propanowy, etanokarbonowy). Wyższy homolog kwasu octowego otrzymuje się przez utlenianie alkoholu propionowego, albo przez zmydlenie nitrylu propionowego:

$$CH_3.CH_2.CH_2OH \rightarrow CH_3.CH_2.C\begin{matrix}=O\\ \diagdown H\end{matrix} \rightarrow CH_3.CH_2.C\begin{matrix}=O\\ \diagdown OH\end{matrix}$$

$$CH_3.CH_2.CN \rightarrow CH_3.CH_2.C\begin{matrix}=O\\ \diagdown OH\end{matrix}$$

Na uwagę zasługuje fakt tworzenia się kwasu propionowego z jabłkowego i mlecznego przez działanie pewnych bakteryj, jak również powstawanie jego z cukru trzcinowego przez działanie wodzianu potasowego w wyższych temperaturach.

Kwas propionowy własnościami swemi bardzo przypomina kwas octowy. Od tego ostatniego różni się jednak w sposób wybitny przez to, że z wodnych roztworów można go wydzielić przez dodanie chlorku wapniowego. Pod tym względem kwas propionowy

zachowuje się analogicznie do wyższych kwasów tłuszczowych. Wre w temp. 140°.

4. **Kwasy masłowe $C_3H_7 . COOH$ (Butanowe, propanokarbonowe).** Kwasy $C_4H_8O_2$ występują w dwóch izomerycznych odmianach:

1) $CH_3 . CH_2 . CH_2 . COOH$

2) $CH_3 . CH . CH_3$
$\qquad\quad |$
$\quad COOH$

1. *Kwas masłowy normalny albo etylooctowy.* Budowa jego wyżej podana wypływa bezpośrednio z jego syntezy. Można go otrzymać przez utlenienie alkoholu normalnego butylowego pierwszorzędnego

$$CH_3 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . OH \rightarrow CH_3 . CH_2 . CH_2 . C\begin{matrix}=O\\ \backslash H\end{matrix} \rightarrow$$

$$\rightarrow CH_3 . CH_2 . CH_2 . COOH,$$

albo przez zmydlenie normalnego nitrylu butylowego:

$$CH_3 . CH_2 . CH_2 . CN \rightarrow CH_3 . CH_2 . CH_2 . COOH.$$

W organizmach zwierzęcych i roślinnych występuje w postaci wolnego kwasu i estrów. Masło krowie zawiera sporo kwasu norm. masłowego w postaci t. zw. glicerydu (około 5%). Wolny kwas n-masłowy wyosobniono z soku mięsnego i z potu. Najdogodniejsza metoda otrzymywania kwasu n-masłowego polega na fermentacji masłowej cukru lub skrobi; potrzebne do tego bakterje znajdują się w gnijących materjach organicznych, n. p. w serze. Ponieważ znaczniejsza ilość kwasu tamuje rozwój tych bakteryj, należy wytwarzany kwas masłowy, w miarę jak powstaje, zobojętniać przez dodatek węglanu wapniowego. Znacznie czystszy produkt otrzymuje się, stosując czyste kultury *Bacillus subtilis* albo *Bacillus boocopricus.*

Kwas n-masłowy jest płynem gęstym, o przykrym zapachu zjełczałego masła. W temperaturach niższych zestala się, wre w 163°. W wodzie rozpuszcza się łatwo, a z roztworów można go łatwo „wysolić", wydzielić przez dodanie soli kuchennej lub chlorku wapniowego.

2. *Kwas izomasłowy, dwumetylooctowy.* Otrzymuje się syntetycznie z nitrylu izobutylowego:

$$\begin{array}{c} CH_3-CH-CH_3 \\ | \\ CN \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} CH_3-CH-CH_3 \\ | \\ COOH \end{array}$$

Wyosobniono go ze strąków *Ceratonia siliqua* i z olejku krotonowego.

Kwas ten jest bardzo podobny do swego izomeru, różni się zaś od niego tem, że nie rozpuszcza się w wodzie. P. w. 155°.

Wybitnie różnią się sole wapniowe obu kwasów. Sól kwasu normalnego jest trudniej rozpuszczalna w wodzie gorącej niż zimnej, kwasu zaś izomasłowego zachowuje się jak większość soli, t. j. rozpuszcza się w gorącej wodzie łatwiej niż w zimnej.

5. Kwasy walerjanowe $C_4H_9 . COOH$ (Pentanowe, butanokarbonowe). Kwasów składu $C_5H_{10}O_2$ teorja przewiduje cztery izomery zwykłe; oprócz tego jeden z nich, zawierający asymetryczny atom węgla, występować może w dwu odmianach antimerycznych, których różnica polega na odmiennym przestrzeniowym układzie atomów w cząsteczce (porównaj kwas mleczny).

Zwyczajny kwas walerjanowy, zwany też baldrjanowym, znajduje się w roślinach i zwierzętach, zarówno w stanie wolnym, jak też w postaci estrów. Szczególnie dużo tego kwasu zawierają korzenie *Valeriana officinalis* i *Angelica Archangelica.* Kwas wyosobniony z tych korzeni jest mieszaniną kwasu izowalerjanowego $\begin{array}{l} CH_3 \diagdown \\ CH_3 \diagup \end{array} CH . CH_2 . COOH$ i optycznie czynnego metylo-etylooctowego $\begin{array}{l} CH_3 \diagdown \\ C_2H_5 \diagup \end{array} CH . COOH$, i posiada skutkiem tego także własność skręcania płaszczyzny polaryzowanego światła.

6. Wyższe kwasy tłuszczowe. Do t. zw. wyższych kwasów tłuszczowych zaliczają zwykle kwasy szeregu $C_nH_{2n+1} COOH$, zawierające więcej niż 5 atomów węgla. Wśród nich spotykamy ciała bardzo ważne, jak kwas palmitynowy i stearynowy, które znajdują się w tłuszczach.

Kwas palmitynowy $C_{16}H_{32}O_2$, albo n-heksadecylowy kwas $CH_3(CH_2)_{14}COOH$ stanowi w postaci estru glicerynowego, obok glicerydów kwasów stearynowego i oleinowego, główną część składową stałych tłuszczów zwierzęcych. W większych jeszcze ilościach

występuje kwas palmitynowy, po części w stanie wolnym, w oleju palmowym.

Kwas stearynowy $C_{18}H_{36}O_2$ albo n-oktadecylowy kwas $CH_3(CH_2)_{16}.COOH$ stanowi główną część składową łoju w postaci glicerydu.

Przynależność tych dwu kwasów do szeregu normalnego udowodnił nasamprzód Hofmann. a potem Kraft. Ostatnio wspomniany badacz postępował w sposób następujący. Mieszaninę soli barowych kwasu stearynowego i octowego poddał destylacji, przyczem otrzymał, według ogólnych wyżej omówionych reguł dotyczących powstawania ketonów, keton składu $C_{17}H_{35}.CO.CH_3$:

$$\begin{matrix} C_{17}H_{35}.COO\frac{Ba}{2} \\ CH_3.COO\frac{Ba}{2} \end{matrix} = C_{17}H_{35}.CO.CH_3 + BaCO_3.$$

Wytworzony keton poddał Kraft następnie utlenianiu, przyczem myślą przewodnią było dawniej zrobione spostrzeżenie nad przebiegiem utleniania ketonów; ketony symetryczne dają przy utlenianiu mieszaninę dwu kwasów, z których jeden zawiera zawsze o jeden atom węgla mniej niż drugi:

$$CH_3.CO.CH_3 \rightarrow CH_3.COOH \text{ i } HCOOH$$

$$CH_3.CH_2.CO.CH_2.CH_3 \rightarrow CH_3.CH_2.COOH \text{ i } CH_3.COOH.$$

Utlenianie ketonów niesymetrycznych prowadzi często do mieszaniny trzech kwasów:

$$CH_3.CH_2.\vdots CO.\vdots CH_2.CH_2.CH_3 \begin{cases} \nearrow CH_3.COOH \text{ i } CH_3.CH_2.CH_2.COOH \\ \searrow 2\,CH_3.CH_2.COOH, \end{cases}$$

t. j. że cząsteczka może ulec rozerwaniu i dalszemu utlenianiu w obu miejscach oznaczonych linjami punktowanemi. Ketony zawierające drugorzędną grupę alkilową zachowują się inaczej:

$$\begin{matrix} CH_3.CH_2 \\ CH_3.CH_2 \end{matrix} \!\!>\! CH.CO.CH_3$$ daje keton $(CH_3.CH_2)_2CO$, który z kolei ulega dalszemu utlenianiu, i kwas $CH_3.COOH$. W tym więc przypadku cząsteczka ketonu pierwotnego rozpada się na kilka drobniejszych, stojących zdala od cząsteczki utlenianej.

Ketony wytwarzane z wyższych kwasów tłuszczowych dają

przy utlenianiu zawsze tylko dwa kwasy, muszą więc należeć do szeregu normalnego:

$$C_{17}H_{35}.CO.CH_3 \rightarrow CH_3.COOH + C_{16}H_{33}.COOH$$

kwas margarynowy

$$\begin{matrix} C_{16}H_{33}.COO\frac{Ba}{2} \\ CH_3.COO\frac{Ba}{2} \end{matrix} = C_{16}H_{33}.CO.CH_3 + BaCO_3$$

$$C_{16}H_{33}.CO.CH_3 \rightarrow CH_3.COOH + C_{15}H_{31}.COOH$$

kwas palmitynowy

Poddając podobnej metamorfozie wstecznej kwas palmitynowy otrzymać można kwas normalny heksanowy (pentanokarbonowy)

$$CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.COOH.$$

6. Pochodne kwasów tłuszczowych.

a) Estry.

Podobnie jak atomy wodoru kwasów nieorganicznych, tak też atomy wodoru kwasów organicznych mogą podstawić się przez alkile, a powstające przy tem ciała noszą nazwę estrów. Oczywiście tylko atom wodoru, który może ulec odszczepieniu w postaci jonu, podlega tego rodzaju substytucji.

Estry otrzymywać można zapomocą następujących metod:

Przez bezpośrednie działanie alkoholi na kwasy:

$$C_nH_{2n+1}COOH + C_mH_{2m+1}.OH = H_2O + C_nH_{2n+1}.COOC_mH_{2m+1},$$

Reakcja odbywa się w temperaturze zwykłej bardzo powolnie, w temperaturach zaś wyższych szybciej, lecz nigdy nie jest kompletną z tego powodu, że wytworzona w reakcji obok estru woda działa znów destrukcyjnie na ester, odtwarzając z niego kwas i alkohol. Przy użyciu alkoholu i kwasu w ilościach równocząsteczkowych, tylko około 66% tych ciał wiąże się z sobą na ester, reszta pozostaje w stanie wolnym. Reakcja esteryfikacyjna jest więc odwracalną, a chcąc możliwie dobrze wyzyskać proces, należy dążyć do możliwie szybkiego usuwania jednego z produktów reakcji, wody lub estru. Jeżeli ester jest lotny, cel wspomniany uzyskuje się przez destylację. Działanie wody można częściowo paraliżować

przez dodanie do esteryfikacyjnej mieszaniny kwasu siarczanego lub solnego; przypuszczano, że kwasy owe, łącząc się z wodą, uniemożliwiają jej działanie na utworzony ester. Prawdopodobniej jednak korzystne działanie kwasów w tym przypadku tłumaczy się bezpośrednim udziałem tych ciał w reakcji. Henry przyjmuje, że kwas, działając na alkohol, wytwarza nasamprzód ester ortokwasu:

$$CH_3.C\begin{matrix}\diagup O \\ \diagdown OH\end{matrix} + C_2H_5OH = CH_3.C\begin{matrix}\diagup OC_2H_5 \\ - OH \\ \diagdown OH\end{matrix},$$

który reaguje z chlorowodorem, wydzielając wodę:

$$CH_3.C\begin{matrix}\diagup OC_2H_5 \\ - OH \\ \diagdown OH\end{matrix} + HCl = CH_3.C\begin{matrix}\diagup OC_2H_5 \\ - OH \\ \diagdown Cl\end{matrix} + H_2O$$

Utworzony wreszcie chlorek traci chlorowodór, dając ester:

$$CH_3.C\begin{matrix}\diagup OC_2H_5 \\ - OH \\ \diagdown Cl\end{matrix} = HCl + CH_3.C\begin{matrix}\diagup OC_2H_5 \\ \diagdown O\end{matrix}$$

Esteryfikację z pomocą kwasów mineralnych, szczególnie przy otrzymywaniu trudno lotnych estrów, wykonywa się w ten sposób, że do roztworu kwasu organicznego w alkoholu wpuszcza się, słabo ogrzewając, suchy chlorowodór, następnie silnie chłodzi i wytrąca utworzony ester zimną wodą.

Prawo esteryfikacji bezpośredniej badano bardzo szczegółowo i wszechstronnie i przekonano się, że reakcją tą, jak wogóle reakcjami odwracalnemi, rządzi zasadnicze prawo chemicznej statyki, sformułowane przez Guldberga i Waagego. Opiera się ono na zasadniczem prawie chemicznej dynamiki, które opiewa, że prędkość chemicznej reakcji w każdym momencie jest wprost proporcjonalną do t. zw. działającej masy, albo ilości reagujących związków w jednostce objętości czyli koncentracji. Prawo to można wyprowadzić kinetycznie w sposób następujący: Przypuśćmy, że mamy do czynienia z reakcją odwracalną, w której ciała X_1 i X_2 oddziaływując na siebie, wytwarzają dwa nowe ciała I_1 i I_2. Wytworzenie cząsteczek nowego ciała uwarunkowane jest dostatecznem zbliżeniem się cząsteczek ciał reagujących i odbywać się będzie tem szybciej, im częściej tego rodzaju zbliżenia następują. Częstość zaś tych zbliżeń będzie wprost proporcjonalna do koncentracji cząsteczek X_1 i X_2,

a więc iloczynu tych koncentracyj, które oznaczymy przez c_1 i c_2. Otrzymamy zatem dla szybkości [1]) reakcji pomiędzy ciałami X_1 i X_2, której wynikiem jest powstanie ciał I_1 i I_2, wyraz następujący:

$$v_1 = k_1\, c_1\, c_2,$$

w którym k_1 jest wartością stałą, zwaną spółczynnikiem szybkości, zależnym jedynie od natury chemicznej reagujących ciał. Ponieważ założyliśmy, że reakcja badana jest odwracalna, więc przez działanie I_1 na I_2 odtwarzają się ciała X_1 i X_2, a prędkość tego odtwarzania będzie oczywiście także wprost proporcjonalna do iloczynu koncentracji ciał I_1 i I_2, które nazwiemy c_1' i c_2'. Szybkość więc reakcji odwrotnej wyrazi się przez:

$$v_2 = k_2\, c_1'\, c_2'.$$

Poszczególnych prędkości v_1 i v_2 w reakcjach odwracalnych eksperymentalnie mierzyć nie możemy, a tylko różnicę $v_1 - v_2$. Z chwilą gdy nastąpi stan równowagi, równowagi zresztą zawsze natury dynamicznej, mamy:

$$v_1 - v_2 = 0,$$

czyli $v_1 = v_2$ albo $k_1\, c_1\, c_2 = k_2\, c_1'\, c_2'$

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{c_1\, c_2}{c_1'\, c_2'} = K.$$

Zastosowanie powyższego podstawowego równania chemicznej statyki do procesu esteryfikacyjnego dało ważne wyniki.

Przypuśćmy, że koncentracja pierwotna alkoholu i kwasu, wyrażona w t. zw. molach, czyli gramocząsteczkach, wynosi p względnie q, ilość zaś wytworzonego estru x (także wyrażona w molach), a zatem ilość wytworzonej wody również jest x. Wówczas w myśl powyższego równania otrzymamy:

$$k_1\,(p - x)\,(q - x) = k_2\, x^2$$

albo

$$(p - x)\,(q - x) = Kx^2.$$

Jeżeli znane są wartości p, q i K, wówczas można obliczyć x. Spółczynnik K oznaczono w szeregu eksperymentów i otrzymano dla niego wartość 0·25. Jeżeli więc zmieszamy po gramocząsteczce

[1]) Szybkością reakcji jest naturalnie ilość ciała, ulegająca przemianie w jednostce czasu.

alkoholu etylowego i kwasu octowego, przyczem $p = q = 1$, wtedy otrzymamy:

$$(1 - x)^2 = 0{\cdot}25\,x^2$$

albo

$$x^2 + {}^8/_3\,x + {}^4/_3 = 0,$$

czyli

$$x = {}^2/_3.$$

Rezultat ten oznacza, że po zmieszaniu alkoholu z kwasem octowym w wyżej podanych stosunkach, otrzymamy mieszaninę, która składać się będzie z

${}^1/_3$ gr.-cząst. alkoholu + ${}^1/_3$ gr.-cząst. kwasu oct. + ${}^2/_3$ gr. cząst. wody + + ${}^2/_3$ gr.-cząst. estru.

Przewidywania te teoretyczne zgadzają się z eksperymentami dawniej wykonanemi przez Berthelota i Pean de St. Gilles'a.

Ponieważ równanie chemicznej statyki uwzględnia, jak widzieliśmy, działanie masy reagujących ciał, więc pozwala ono przewidzieć ilości wytworzonego estru w tych przypadkach, gdy alkohol i kwas w esteryfikowaniu nie znajduje się w ilościach molowych. W przypadku, gdy ilość alkoholu w stosunku do kwasu jest bardzo znaczna, niemal cała ilość kwasu powinna ulec esteryfikacji. Dając bowiem powyższemu równaniu kształt następujący:

$$\frac{p - x}{x} = k\,\frac{x}{q - x}$$

otrzymamy, że w razie gdy p, t. j. ilość alkoholu jest (stosunkowo) nieskończenie wielka, lewa część równania $= \infty$. W prawej zaś części równania wówczas musi być $q = x$, to znaczy, że cała ilość kwasu ulega przemianie w ester. Podobnie rzecz się ma, gdy ilość kwasu w porównaniu do alkoholu jest znacznie większa. Jeżeli zatem pragniemy w praktyce pewną ilość kosztownego alkoholu przemienić możliwie kompletnie w ester kwasu, n. p. octowego, wówczas, kierując się wynikiem powyższym, zastosujemy kwas w ilościach stosunkowo znacznie większych niż alkohol.

Rozkład estrów na kwasy i alkohole nosi nazwę zmydlania. Widzieliśmy, że może usknteczniać go sama woda:

$$CH_3.COOC_2H_5 + H_2O = CH_3.COOH + C_2H_5OH.$$

Zmydlenie przyspiesza znacznie obecność kwasów mineralnych,

które oddziaływują więc katalitycznie. Stwierdzono przytem, że wpływ pod tym względem kwasów silnych, to znaczy zdysocjowanych na jony w zupełności nawet w nieznacznych koncentracjach, jest większy, aniżeli słabych. Spostrzeżenia te prowadzą do wniosku, że działanie katalityczne w tym przypadku powoduje się przez wolne jony wodorowe.

Wodorotlenki metali zmydlają estry na ogół prędzej, aniżeli kwasy. Reakcja odbywa się według równania:

$$CH_3 . COOC_2H_5 + NaOH = CH_3 . COONa + C_2H_5OH.$$

Prędkość zmydlania przez KOH jest 1350 razy większa, aniżeli przez kwas solny tego samego stężenia ($^1/_{10}$n).

Na prędkość esteryfikacji alkoholi ma wielki wpływ konstytucja, jak to wykazały badania Menschutkina. Stwierdzono, że w jednakowych warunkach (w temp. 154°, w ciągu 1 godziny) pod wpływem kwasu octowego pierwszorzędne alkohole esteryfikują się w ilości 47%, drugorzędne 22%, a trzeciorzędne zaledwie w ilości $1^1/_2$%.

Obok metod poprzednio wspomnianych, stosuje się często jeszcze inną metodę esteryfikacyjną, polegającą na ogrzewaniu soli kwasów, szczególnie soli srebrowych, z jodkami alkilów:

$$C_nH_{2n+1} . COOAg + IC_mH_{2m+1} = C_nH_{2n+1} . COOC_mH_{2m+1} + AgI.$$

Estry kwasów niższych organicznych szeregu alifatycznego przedstawiają płyny bezbarwne, w wodzie trudno rozpuszczalne. Odznaczają się przyjemnym zapachem. Niektóre estry wyrabia się na wielką skalę; służą one do wyrobu sztucznych esencyj owocowych i napojów alkoholowych (sztucznego rumu i araku). Ester kwasu izowalerjanowego i alkoholu izoamylowego ma zapach jabłek, kwasu masłowego i alkoholu etylowego — ananasów, kwasu octowego i alkoholu izoamylowego — gruszek i t. p.

b. Haloidki kwasowe.

Przez podstawienie układu wodorotlenowego kwasów chlorowcami powstają t. zw. haloidki kwasowe:

$$CH_3 . C\begin{smallmatrix}\diagup O \\ \diagdown OH\end{smallmatrix} \rightarrow CH_3 . C\begin{smallmatrix}\diagup O \\ \diagdown X\end{smallmatrix} (X = Cl, Br, I).$$

Ponieważ rodnik $CH_3 . CO$, lub wogóle $C_nH_{2n+1} . CO$ nosi na-

zwę rodnika kwasowego lub *acylu*, związki powyższe można uważać za chlorowcowe związki rodników kwasowych.

Szczególnie ważne są chlorki kwasowe, albowiem odgrywają ważną rolę w licznych syntezach. Otrzymuje się je według następujących metod:

1) Działanie chlorowodoru w obecności odwadniających środków (n. p. pięciotlenku fosforowego) na kwasy:

$$CH_3.COOH + HCl = CH_3.CO.Cl + H_2O.$$

2) Działanie chloru na aldehydy:

$$CH_3.C\langle^{O}_{H} + Cl_2 = CH_4.C\langle^{O}_{Cl} + HCl$$

3) Działanie trójchlorku lub pięciochlorku fosforu lub wreszcie tlenochlorku fosforu na kwasy lub ich sole:

$$CH_3.COOH + PCl_5 = CH_3.CO.Cl + POCl_3 + HCl$$
$$3\,CH_3.COOH + 2\,PCl_3 = 3\,CH_3.CO.Cl + P_2O_3 + 3\,HCl$$
$$2\,CH_3.COONa + POCl_3 = 2\,CH_3.CO.Cl + PO_3Na + NaCl.$$

Podobnie działa także tlenochlorek węgla:

$$CH_3.COOH + COCl_2 = CH_3.CO.Cl + CO_2 + HCl$$

Zupełnie podobnie powstają odpowiednie połączenia bromowe. Jodki acylów natomiast nie mogą być otrzymywane bezpośrednio z kwasów; przygotowuje się je z chlorków przez działanie jodku wapniowego:

$$2CH_3.CO.Cl + CaI_2 = CaCl_2 + 2CH_3CO\,I.$$

Podobnie otrzymuje się fluorki acylów:

$$CH_3.CO.Cl + AgF = CH_3.CO.F + AgCl.$$

Chlorowcowe połączenia acylów są, z wyjątkiem fluorku acetylu, płynami o zapachu ostrym i przykrym, cięższemi od wody. Z wodą reagują łatwo, wydzielając chlorowcowodór i kwas organiczny:

$$C_nH_{2n+1}.CO.X + HOH = HX + C_nH_{2n+1}.COOH.$$

Z alkoholami dają estry:

$$C_nH_{2n+1}.COX + C_mH_{2m+1}.OH = HX + C_nH_{2n+1}.COO.C_mH_{2m+1},$$

z solami kwasów bezwodniki kwasowe (por. niżej), a z amonjakiem amidy kwasowe.

Wodór in statu nascendi przemienia je w aldehyhy:

$$C_nH_{2n+1}\cdot COX + 2H = HX + C_nH_{2n+1}\cdot CHO.$$

Chlorek acetylu otrzymuje się najlepiej z kwasu octowego (3 cząsteczki) przez działanie trójchlorku albo tlenochlorku fosforu (2 cząsteczki). Reakcja odbywa się samorzutnie. Po wydzieleniu się chlorowodoru destyluje się utworzony chlorek acetylu. P. w. 55°.

c. Bezwodniki kwasowe.

Kwasy tłuszczowe jednokarbonowe mogą dawać bezwodniki o budowie podobnej do bezwodników jednozasadowych kwasów tlenowych nieorganicznych:

$$2NO_2\cdot OH = H_2O + \begin{array}{l} NO_2 \\ NO_2 \end{array}\!\!>O$$

$$2CH_3\cdot COOH = H_2O + \begin{array}{l} CH_3CO \\ CH_3CO \end{array}\!\!>O$$

Można je uważać za pochodne wody, której atomy wodoru są podstawione przez dwa jednowartościowe rodniki kwasowe. Rozróżnia się proste i mieszane bezwodniki, zależnie od tego, czy oba rodniki kwasowe są identyczne czy różne od siebie:

$$\begin{array}{l} C_nH_{2n+1}CO \\ C_nH_{2n+1}CO \end{array}\!\!>O \quad \text{prosty bezwodnik}$$

$$\begin{array}{l} C_nH_{2n+1}CO \\ C_mH_{2m+1}CO \end{array}\!\!>O \quad \text{mieszany bezwodnik.}$$

Bezwodniki otrzymuje się przez działanie chlorków kwasowych na odwodnione sole kwasów tłuszczowych:

$$C_nH_{2n+1}CO\cdot Cl + C_nH_{2n+1}\cdot COONa = NaCl + (C_nH_{2n+1}CO)_2O.$$

Zależnie od tego, czy operuje się chlorkiem kwasowym, którego rodnik kwasowy jest identyczny z rodnikiem zawartym w użytej soli, czy też od tego ostatniego odmiennym, otrzymuje się proste albo mieszane bezwodniki.

Bezwodniki są płynami o nieprzyjemnym, ostrym zapachu; w wodzie rozpuszczają się trudno, przemieniając się przytem w kwasy

Bezwodnik octowy wre w 137°. Służy jako odczynnik na grupy hydroksylowe, albowiem ciało, grupy takie zawierające, przemienia się pod wpływem bezwodnika octowego na ester:

$$R.OH + O\left\langle\begin{matrix}COCH_3\\ COCH_3\end{matrix}\right. = R.O.COCH_3 + HO.COCH_3$$

d. Amidy kwasowe $C_nH_{2n+1}.CO.NH_2$ i hydrazydy kwasowe $C_nH_{2n+1}CO-NH-NH_2$.

Podstawiając grupę hydroksylową kwasów przez grupę aminową NH_2, otrzymuje się amidy kwasowe. Podstawienie owo nie udaje się wprawdzie bezpośrednio, ale uskutecznia się zapomocą następujących przemian:

1) ogrzewaniem bezwodników kwasowych z amonjakiem

$$\left.\begin{matrix}CH_3.CO\\ CH_3.CO\end{matrix}\right\rangle O + \begin{matrix}HNH_2\\ HNH_2\end{matrix} = H_2O + 2CH_3.CONH_2;$$

2) działaniem chlorków kwasowych na amonjak

$$CH_3.CO.Cl + HNH_2 = H_2O + CH_3.CONH_2;$$

3) ogrzewaniem do temperatur wysokich soli amonowych kwasów

$$CH_3.CO.ONH_4 = H_2O + CH_3.CONH_2$$

4) działaniem amonjaku na estry

$$CH_3.COOC_2H_5 + HNH_2 = HO.C_2H_5 + CH_3.CONH_2.$$

Na zasadzie konstytucji amidów kwasowych, wypływającej z ich syntez, można te ciała uważać także za pochodne amonjaku:

$$N\left\langle\begin{matrix}H\\ H\\ CO.CH_3\end{matrix}\right.$$

podstawienie więc jednego atomu wodoru przez grupę acylową prowadzi do amidów kwasowych. Obok tych pierwszorzędnych amidów poznano jeszcze drugorzędne i trzeciorzędne

$$N\left\langle\begin{matrix}H\\ COCH_3\\ COCH_3\end{matrix}\right. \quad i \quad N\left\langle\begin{matrix}COCH_3\\ COCH_3\\ COCH_3\end{matrix}\right.$$

powstające przez substytucję dwu lub wszystkich atomów wodoru przez acyle. Uważając amidy za pochodne amonjaku, upodabnia się je formalnie do t. zw. amonjaków złożonych i zasad organicznych,

powstających przez podstawianie jednego lub wszystkich atomów wodoru amonjaku przez alkile. Pomimo tego formalnego podobieństwa, te grupy ciał zachowują się zupełnie odmiennie, a na okoliczność tę wpływa znaczna różnica pomiędzy alkilem i acylem. Amidy kwasowe mają charakter t. zw. amfoterowy, t. j. odgrywają jednocześnie rolę kwasów i zasad. Dają one n. p. z kwasem solnym związki $C_nH_{2n+1}CO . N^VH_3 . Cl$, które jednak już pod wpływem wody ulegają hydrolizie, dając kwasy wolne i amidy. Z drugiej strony dają amidy sole z metalami n. p. $Hg\begin{cases} NH . CO . CH_3 \\ NH . CO . CH_3 \end{cases}$.

Pod wpływem kwasu azotawego amidy tracą azot i przemieniają się w kwasy organiczne:

$$C_nH_{2n+1} . CO . NH_2 + ON . OH + C_nH_{2n+1}COOH + H_2O + N_2.$$

Ważną jest reakcja amidów z podbrominem sodowym, w następstwie której grupa $CO . NH_2$ podstawia się przez NH_2. Omówimy ją w rozdziale o zasadach organicznych.

Acetamid. $CH_3 . CONH_2$, otrzymamy zapomocą jednej z powyższych metod przedstawia białe krystaliczne ciało rozpuszczalne w wodzie. Zwykle jest on zanieczyszczony małą ilością jakiegoś ciała o zapachu myszy. Punkt topliw. acetamidu 82°, punkt wrzenia 222°.

Amidy innych kwasów tłuszczowych są także ciałami stałemi. Wyjątek stanowi formamid $H . CO . NH_2$, który jest płynem. Amidy kwasów więcej złożonych, które poznamy poniżej, spotykają się w roślinach i organizmach zwierzęcych. Zdaje się, że rola ich fizjologiczna w roślinach jest wielka

Związkami podobnemi do amidów są *hydrazydy kwasowe*, powstające przez działanie hydrazynu na chlorowcoacyle:

$$R . CO . Cl + H_2N . NH_2 = HCl + R . CO . NH . NH_2.$$

Kwas azotawy przemienia hydrazydy kwasowe w azydy:

$$R . CONH . NH_2 + HNO_2 = R . CO\,N\begin{cases} N \\ \| \\ N \end{cases} + 2H_2O.$$

7. Tioalkohole, tiokwasy, siarczki organiczne i pochodne.

Związkami analogicznemi do alkoholi zwykłych są tioalkohole albo merkaptany. Zawierają one grupę SH, wodorosiarkową, w związku z alkilową:

$$C_nH_{2n+1} . SH.$$

i mogą być uważane za pochodne siarkowodoru, którego jeden atom wodoru został podstawiony przez grupę alkilową. Ciała te powstają analogicznie jak alkohole przez działanie chlorowcoalkiłów na KSH.

$$C_nH_{2n+1} . Cl + KSH = KCl + C_nH_{2n+1} SH.$$

Z alkoholi merkaptany otrzymuje się przez działanie pięciosiarczku fosforowego:

$$5C_nH_{2n+1} . OH + P_2S_5 = 5C_nH_{2n+1} . SH + P_2O_5.$$

Bardzo dogodną jest wreszcie metoda otrzymywania merkaptanów, polegająca na ogrzewaniu soli potasowej estrów siarkowych z KSH:

$$C_nH_{2n+1} . O . SO_2 . OK + KSH = C_nH_{2n+1} . SH + K_2SO_4.$$

Merkaptany łatwo dają t. zw. merkaptydy, t. j. ciała podobne do alkoholanów, ogólnego wzoru $C_nH_{2n+1} S Me$. Wrą one w temperaturach niższych niż odpowiednie alkohole. (Metylomerkaptan wre w 6°, alkohol metylowy w 66°) i odznaczają się wstrętnym zapachem.

Siarczki organiczne albo tioetery mają wzór ogólny:

$$(C_nH_{2n+1})_2 S,$$

są więc analogami zwykłych eterów; różnica polega na tem, że tioetery zawierają siarkę zamiast tlenu. Powstają one przez działanie chlorowcoalkiłów na siarczki metaliczne i mogą być uważane za pochodne siarkowodoru, którego oba atomy wodoru podstawiono przez alkile:

$$2C_nH_{2n+1} . Cl + K_2S = 2KCl + (C_nH_{2n+1})_2S.$$

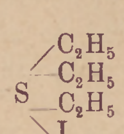
Siarczki organiczne, podobnie jak merkaptany, odznaczają się nader przykrym zapachem. Z solami metali dają związki addycyjne:

$$(C_2H_5)_2S . HgCl_2.$$

Na szczególną uwagę zasługuje fakt, że tioetery reagują łatwo z jodkami alkilów, wytwarzając krystaliczne ciała łatwo rozpuszczalne w wodzie, zwane jodkami sulfinowemi:

$$(C_2H_5)_2S + C_2H_5I = (C_2H_5)_3SI,$$

którym należy nadać wzór:



Jodki sulfinów reagują łatwo z wodzianem srebrowym, wytwarzając wodorotlenki sulfinowe. oddziaływujące na podobieństwo silnych zasad:

$$S(C_2H_5)_3I + AgOH = AgI + S(C_2H_5)_3OH.$$

Środki utleniające przemieniają tioetery w *sulfotlenki*

$$(C_nH_{2n+1})_2SO,$$

które łatwo odtleniają się, regenerując tioetery. Silniejsze utlenianie przemienia sulfotlenki w t. zw. *sulfony*

$$(C_nH_{2n+1})_2SO_2,$$

które pod wpływem środków redukujących nie ulegają już przemianie.

Analogami kwasów są $C_nH_{2n+1}.CO.SH$, zwane alkanokarbonotiolowemi. Różnią się one od zwykłych kwasów tem, że zawierają zamiast OH w układzie karbonowym, grupę SH. Tiokwasy powstają ze zwykłych kwasów organicznych przez ogrzewanie z pięciosiarczkiem fosforowym:

$$5\,CH_3 . COOH + P_2S_5 = 5\,CH_3 . CO . SH + P_2O_5.$$

Związków $C_nH_{2n+1} . CS . OH$ tak zwanych kwasów alkanokarbonotionowych i $C_nH_{2n+1} . CS . SH$, kwasów alkanokarbonotionotiolowych w szeregu tłuszczowym nie znamy. Podobnie się rzecz ma z tioaldehydami, których otrzymanie przedstawia znaczne trudności; lepiej poznane są jedynie polimery zwykłych tioaldehydów i ciała analogiczne do t. zw. acetali, czyli alkanoditiolany zwane też *merkaptalami*, które można przemienić w sulfony złożone. Merkaptale powstają przez działanie zwykłych aldehydów na merkaptany w obecności kwasów mineralnych:

$$CH_3 . \underset{\displaystyle H}{\underset{|}{C}} = O + 2HS . C_2H_5 = CH_3 . \underset{\displaystyle H}{\underset{|}{C}}\begin{array}{l} / SC_2H_5 \\ \backslash SC_2H_5 \end{array} + H_2O$$

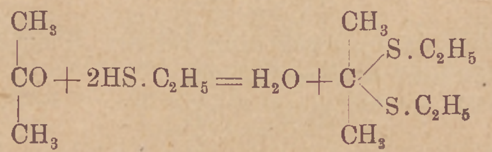
merkaptal

$$CH_3 . \underset{\displaystyle H}{\underset{|}{C}}\begin{array}{l} / SC_2H_5 \\ \backslash SC_2H_5 \end{array} + 4O = CH_3 . \underset{\displaystyle H}{\underset{|}{C}}\begin{array}{l} / SO_2 . C_2H_5 \\ \backslash SO_2 . C_2H_5 \end{array}$$

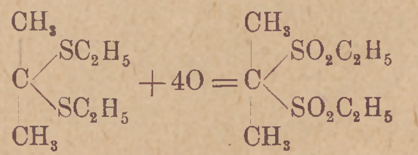
sulfon

Tioketonów, alkanotionów nie znamy dokładnie, polimeryzują się one zaraz po utworzeniu na cząsteczki więcej złożone. Aceton traktowany

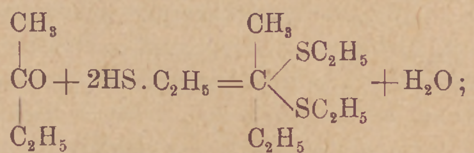
w obecności stężonego kwasu solnego siarkowodorem przemienia się w bardzo lotne i bardzo przykro cuchnące ciało, które może jest propanotionem $CH_3 . CS . CH_3$. Przeobraża się ono rychło w trójtioaceton. Lepiej zbadane są t. zw. *merkaptole*, analogicznie do merkaptali. Powstają one przez działanie kwasów mineralnych na mieszaninę ketonów i merkaptanów:

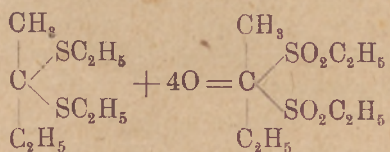


Przy utlenianiu merkaptole dają odpowiednie sulfony:



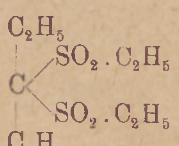
odgrywające ważną rolę jako środki hipnotyczne w lecznictwie. Powyższy sulfon, acetonodwuetylosulfon nosi nazwę sulfonalu. Podobnie otrzymuje się trional i tetronal:





trional

Tetronal ma budowę:



i otrzymuje się z dwuetyloketonu $(C_2H_5)_2CO$.

Wreszcie zwrócimy uwagę na *kwasy sulfonowe*, powstające przez bardzo energiczne utlenianie merkaptanów kwasem azotowym.

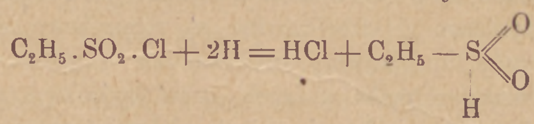
Budowa tych ciał, szczególnie ważną rolę odgrywających w szeregu aromatycznym, wypływa z ich syntezy z siarczynów przez działanie chlorowco-alkilów:

$$C_2H_5I + KSO_3K = KI + C_2H_5SO_3K$$
$$C_2H_5SO_3K + HCl = C_2H_5 . SO_2 . OH + KCl.$$

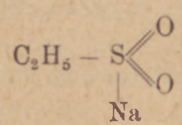
Za obecnością grupy OH w układzie SO_2OH przemawia okoliczność, że kwasy sulfonowe, przemieniają się pod wpływem pięciochlorku fosforu, podobnie jak kwasy karbonowe, w odpowiednie chlorki, zwane *sulfochlorkami*, ciała analogiczne do chlorków kwasowych:

$$C_2H_5 . SO_2 . OH + PCl_5 = C_2H_5 . SO_2 . Cl + POCl_3 + HCl.$$

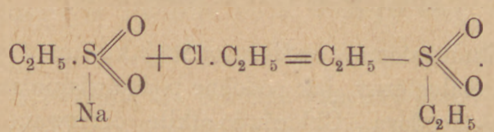
Sulfochlorki pod wpływem wody odtwarzają kwasy sulfonowe, a pod wpływem wodoru in statu nascendi dają kwasy *sulfinowe*:



Kwasy sulfinowe mogą wytwarzać odpowiednie sole, w których, zgodnie z powyższym wzorem, przyjąć należy bezpośrednie połączenie metalu z atomem siarki:



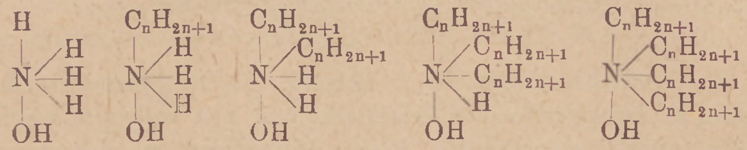
za czem przemawia ta okoliczność, że sole owe ogrzewane z chlorowco-alkilami dają sulfony (patrz wyżej).



8. Alkilowane amonjaki, aminy. Zasady organiczne.

Zasadami nazywają się, jak wiadomo, ciała, które w wodnych roztworach mogą odszczepiać jon hydroksylowy. Do zasad należą przedewszystkiem wodorotlenki metali. Bardzo zbliżonym do nich związkiem jest wodorotlenek amonowy, w którym grupa amonowa odgrywa rolę pierwiastka elektrododatniego jednowartościowego. Większość zasad organicznych stoi w bliskim stosunku do wodorotlenku

amonowego, różnica polega tylko na tem, że ich grupa hydroksylowa stoi w związku z rodnikiem amonowym, którego atomy wodoru są w całości lub częściowo podstawione przez rodniki alkilowe:



I. II. III. IV.

Zasady I-go typu noszą nazwę pierwszorzędnych, II-go drugorzędnych, III-go trzeciorzędnych, a IV-go czwartorzędnych. Zasady pierwszych trzech typów otrzymuje się w sposób analogiczny jak wodzian amonowy, t. j. przez rozpuszczenie odpowiednich alkilowanych amonjaków w wodzie. Podobnie jak ich prototyp, zasady pierwszo-, drugo- i trzeciorzędne są stosunkowo słabemi zasadami, to znaczy, że roztwory ich, znacznie nawet rozcieńczone, zawierają stosunkowo mało wolnych jonów hydroksylowych, skutkiem z jednej strony małej dysocjacji elektrolitycznej ich cząsteczek, a z drugiej skutkiem skłonności ich cząsteczek do rozpadania się na wodę i alkilowany amonjak. Zasady czwartorzędne natomiast są zasadami bardzo silnemi, dającemi się porównać z wodzianami potasowców.

Substytuowane amonjaki również dzielą na trzy grupy:

$C_nH_{2n+1} . NH_2$ pierwszorzędne aminy
$(C_nH_{2n+1})_2 . NH$ drugorzędne aminy
$(C_nH_{2n+1})_3 . N$ trzeciorzędne aminy.

Podstawianie atomów wodoru amonjaku przez alkile odbywa się w sposób analogiczny, jak podobne podstawianie atomów wodoru wody lub siarkowodoru. Chlorowco-alkile ogrzewane z wodą dają alkohole, chlorowcoalkile z amonjakiem — alkilowane amonjaki, przyczem substytucja atomów wodoru amonjaku zachodzi naogół bardzo łatwo, do tego stopnia, że bez względu na to czy w reakcji użyje się nadmiaru amonjaku czy nadmiaru chlorowco-alkilów, otrzymuje się jednocześnie jedno, dwu, trójsubstytuowane amonjaki obok chlorowcowego połączenia czwartorzędnej zasady. Reakcje zachodzące oddają następujące równania:

1) $NH_3 + C_nH_{2n+1}Cl = NH_2C_nH_{2n+1} . HCl$
2) $NH_2C_nH_{2n+1} + C_nH_{2n+1}Cl = NH(C_nH_{2n+1})_2 . HCl$
3) $NH(C_nH_{2n+1})_2 + C_nH_{2n+1}Cl = N(C_nH_{2n+1})_3 . HCl$
4) $N(C_nH_{2n+1})_3 + C_nH_{2n+1}Cl = N(C_nH_{2n+1})_4 . Cl.$

Zapomocą więc ogrzewania chlorowcoalkilów z amonjakiem nie otrzymuje się nigdy jednolitego produktu reakcji a przez odpowiedni dobór ilości reagujących ciał i warunków fizycznych można co najwięcej osiągnąć tworzenie się jednego z czterech możliwych ciał w ilości przeważającej. Wyosobnienie poszczególnych aminów z otrzymanej mieszaniny chlorków przedstawia także znaczne trudności. Najłatwiej jeszcze udaje się oddzielenie czwartorzędnej zasady. Jeżeli mianowicie surowy produkt reakcji zada się nadmiarem ługu potasowego, wtedy aminy pierwszo-, drugo- i trzeciorzędne, podobnie jak amonjak, ulegną wydzieleniu ze związku z chlorowodorem, a następująca potem destylacja usunie je. Chlorek natomiast czwartorzędnej zasady utworzy odpowiedni nielotny wodzian. Zebrane w destylacie aminy można rozdzielić, chociaż z wielkim zachodem, przez cząstkową krystalizację niektórych ich soli. Zresztą oprócz powyższej metody ogólnej otrzymywania aminów poznamy jeszcze inne, które mogą służyć do otrzymywania aminów z mniejszym trudem. Aminy zachowują się naogół bardzo podobnie jak amonjak. Sole z kwasami chlorowcowodorowemi są bardzo podobne do salmjaku i, podobnie jak ten ostatni, wytwarzają z łatwością t. zw. sole podwójne z solami ciężkich metali.

Wielką różnicę zauważono w zachowaniu się różnych aminów w stosunku do kwasu azotawego.

Pierwszorzędne aminy, zawierające układ NH_2 *aminowy*, dają z kwasem azotawym alkohole, obok wolnego azotu i wody:

$$C_nH_{2n+1}NH_2 + ON.OH = H_2O + C_nH_{2n+1}.OH + N_2;$$

przejściowo wytwarzają się przytem zapewne ciała, które w szeregu aromatycznym odgrywają ważną rolę, mianowicie związki dwuazowe:

$$C_nH_{2n+1}NH_2 + ON.OH = C_nH_{2n+1}N:N.OH + H_2O.$$

Drugorzędne aminy pod wpływem kwasu azotawego nie wywydzielają azotu, a dają natomiast nitrozaminy:

$$(C_nH_{2n+1})_2NH + HONO = H_2O + (C_nH_{2n+1})_2N.NO.$$

Grupa NH, charakteryzująca drugorzędne aminy, nosi nazwę *iminowej*.

Trzeciorzędne wreszcie aminy z kwasem azotawym nie reagują wcale.

Z wyżej powiedzianego wypływa, że izomerja w grupie aminów jest zjawiskiem częstem i nie polega jedynie na izomerji rodników alkilowych. Obok dwu pierwszorzędnych aminów propylowych $CH_3 . CH_2 . CH_2 . NH_2$ i $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH . NH_2$ mamy izomeryczny z tamtemi amin metylo-etylowy $\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!NH$ drugorzędny i trzeciorzędny trójmetyloamin $N(CH_3)_3$ i t. d.

1. **Metylamin, metyljak $CH_3 . NH_2$** jest gazem łatwo rozpuszczalnym w wodzie. Znajduje się w roślinie *Mercurialis perennis*, w oleju otrzymanym przy suchej destylacji kości i drzewa. Otrzymać go można w postaci chlorowodorku z amonjaku i chlorku metylu, przez redukcję cyjanowodoru (patrz nitryle)

$$HCN + 4H = CH_3 . NH_2.$$

Powstaje przy rozkładzie niektórych alkaloidów roślinnych, jak morfiny lub ciał purynowych, jak teiny. Najdogodniejsza metoda otrzymywania metylaminu polega na rozkładzie amidu octowego zapomocą roztworu bromu w ługu sodowym. Reakcja odbywa się w dwu fazach; nasamprzód wytwarza się „bromamid“ kwasowy:

$$CH_3 . CONH_2 + Br_2 + NaOH = CH_3 . CO . NHBr + NaBr + H_2O$$

który pod wpływem ługu rozkłada się dalej, jak następuje:

$$CH_3 . CONHBr + 3NaOH = CH_3 . NH_2 + NaBr + CO_3Na_2 + H_2O.$$

Metylamin ma zapach zbliżony do amonjaku, różni się zaś od niego w sposób wybitny tem, że pali się na powietrzu.

Aminy pierwszorzędne, pochodne wyższych węglowodorów, są płynami, których punkt wrzenia wzrasta w miarę powiększania się masy cząsteczkowej alkilu:

etylamin	wre w	19°
n-propylamin	„ „	49°
n-butylamin	„ „	76°
n-oktylamin	„ „	180°

2. **Dwumetylamin** $(CH_3)_2N$. **dwumetyljak** otrzymuje się najłatwiej z nitrozodwumetylaniliny. Jest gazem skraplającym się w temp. 7°.

3. **Trójmetylamin** $(CH_3)_3N$ znajduje się w t. zw. lagrze śledziowym i nadaje mu znany zapach. Na wielką skalę otrzymuje się trójmetylamin z melasy cukrowej.

Wspomniane wyżej aminy łatwo rozpuszczają się w wodzie, wytwarzając przynajmniej częściowo odpowiednie wodziany, których jednak w stanie czystym wyosobnić nie można.

4. **Wodzian czterometyloamonu** $(CH_3)_4N . OH$ otrzymuje się przez działanie jodku metylu na trójmetylamin i rozłożenie utworzonego jodku wodzianem srebrowym (patrz wyżej). Wolną zasadę otrzymać można w stanie krystalicznym. Na szczególną uwagę zasługuje rozkład wodzianów czwartorzędnych zasad przy silnem ogrzewaniu; dają one mianowicie obok trójalkilaminów węglowodory nienasycone i wodę:

$$N(C_2H_5)_4OH = N(C_2H_5)_3 + C_2H_4 + H_2O.$$

Reakcja ta odegrała ważną rolę w badaniu budowy alkaloidów.

Drugorzędne, trzeciorzędne i czwartorzędne zasady niekoniecznie muszą zawierać, obok azotu, ten sam rodnik alkilowy, przeciwnie znane są zasady ogólnego wzoru:

$$\begin{array}{l} C_nH_{2n+1} \\ C_mH_{2m+1} \\ H \end{array} \!\!> N \qquad \begin{array}{l} C_nH_{2n+1} \\ C_mH_{2m+1} \\ C_pH_{2p+1} \end{array} \!\!> N \qquad \begin{array}{l} C_nH_{2n+1} \\ C_mH_{2m+1} \\ C_pH_{2p+1} \end{array} \!\!> \overset{OH}{\underset{C_qH_{2q+1}}{N}}.$$

Otrzymanie tego rodzaju mieszanych zasad odbywa się według tych samych metod, które scharakteryzowano powyżej. Metylamin ogrzany z chlorkiem etylu daje metylo-etyloamin. Ten ostatni pod wpływem chlorku propylu przemienia się w metylo-etylopropyloamin, który z kolei przez ogrzewanie n. p. z jodkiem butylu daje jodek metylo-etylo-propylo-butyloamonu.

9. Nitrozwiązki.

Nitrozwiązkami nazywają się ciała, które zawierają układ $N\!\left\langle\begin{array}{l}O\\O\end{array}\right.$ przyczepiony do atomu węgla n. p. $CH_3—NO_2$. Związki te można uważać za blisko spokrewnione z aminami. albowiem pod

wpływem środków redukcyjnych łatwo ulegają przemianie w aminy, przyczem atom azotu, funkcjonujący w związkach nitrowych jako pięciowartościowy pierwiastek, przemienia się w atom trójwartościowy:

$$C_nH_{2n+1}NO_2 + 6H = C_nH_{2n+1}.NH_2 + 2H_2O.$$

Nitrozwiązki otrzymuje się przez działanie chlorowco-alkilów na azotyn srebrowy, przyczem jednocześnie powstają zazwyczaj ciała odmienne od nitrozwiązków, lecz z nimi izomeryczne. Przy ogrzewaniu n. p. jodku etylu z azotynem srebrowym otrzymuje się dwa ciała wzoru $C_2H_5NO_2$, które można łatwo od siebie oddzielić na tej zasadzie, że jedno wre w temperaturze 17°, a drugie 113—114°. Dwa te ciała zachowują się zupełnie odmiennie wobec ługu sodowego. Związek wyżej wrzący nie ulega pod wpływem NaOH żadnej zmianie. Natomiast wrzący w temp. niższej rozkłada się na alkohol etylowy i azotyn sodowy, t. j. zachowuje się tak jak ester kwasu azotawego, za jaki też należy go uważać:

$$C_2H_5ONO + NaOH = NaNO_2 + C_2H_5OH.$$

Reakcją rozstrzygającą o budowie nitrozwiązków jest reakcja redukcyjna wyżej wspomniana. Fakt przemiany tych ciał w związki aminowe udowadnia, że atom azotu w nich zawarty musi stać w związku bezpośrednim z atomem węgla, tak samo jak w aminach. Atomy więc tlenu muszą być w związku z atomem azotu, za czem przemawia też okoliczność, że tak łatwo usuwają się przez działanie wodoru in statu nascendi. Atomy tlenu połączone bezpośrednio z węglem, jak w alkoholach lub eterach, przez redukcję, jak wiadomo, wyeliminować się nie dadzą.

Fakt tworzenia się w powyżej omówionej reakcji dwu ciał przynależnych do dwu zupełnie odrębnych grup, jest bardzo znamienny i powołał do życia pojęcie o t. zw. *tautomerji*, o którem obszerniej będzie mowa później.

Nitrozwiązki szeregu $C_nH_{2n+1}NO_2$ noszą też nazwę nitroparafinów. Są to ciała o przyjemnym zapachu, wrące bez rozkładu, w wodzie mało rozpuszczalne.

Nitrozwiązki klasyfikuje się, podobnie jak alkohole, na pierwszo-, drugo- i trzeciorzędne. Dla pierwszych charakterystycznym jest układ: $-CH_2.NO_2$, dla drugich $>CH.NO_2$, dla trzecich wresz-

cie $\equiv C.NO_2$. Znane są reakcje, które pozwalają te trzy rodzaje nitroparafinów odróżniać.

Pierwszorzędne nitroparafiny reagują łatwo z kwasem azotawym, dając t. zw. kwasy *alkilonitrolowe*:

$$\begin{array}{l} CH_3.\underset{\displaystyle NO_2}{\underset{|}{CH_2}} + ON.OH = H_2O + CH_3.\underset{\displaystyle NO_2}{\underset{|}{C}} = N.OH. \end{array}$$

Przyjęta powyżej budowa tych kwasów potwierdza się przez ich syntezę z hydroksylaminu i dwubromo-nitroparafinów

$$CH_3.\underset{\displaystyle NO_2}{\underset{|}{CBr_2}} + H_2N.OH = 2HBr + CH_3.\underset{\displaystyle NO_2}{\underset{|}{C}} = N.OH.$$

Kwasy alkilonitrolowe wytwarzają krwisto-czerwone sole. Jeżeli więc badany nitrozwiązek po traktowaniu kwasem azotawym da z ługiem sodowym krwisto-czerwone zabarwienie, w takim razie trzeba przyjąć, że należał do gromady nitrozwiązków pierwszorzędnych.

Inaczej zachowują się nitroparafiny drugorzędne; i one wprawdzie reagują z kwasem azotawym, ale powstające ciała nie zawierają grupy oksimidowej $= NOH$, lecz grupę *nitrozową* NO. Wytworzone ciała noszą nazwę *pseudonitrolów*:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>CH.NO_2 + HONO = \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix} NO \\ NO_2 \end{matrix} + H_2O.$$

Pseudonitrole są ciałami stałemi, bezbarwnemi. Jeżeli jednak przez słabe ogrzanie przeprowadzi się je w stan płynny, wtedy występuje zabarwienie błękitne, także bardzo charakterystyczne. Trzeciorzędne wreszcie nitroparafiny z kwasem azotawym nie reagują wcale.

Nitroparafiny pierwszo- i drugorzędne mają charakter kwasów o tyle, że dają pochodne, w których jeden atom wodoru podstawia się przez metal. Przypuszczano dawniej, że rolę wodoru kwasowego bierze na siebie jeden z wodorów przyczepionych do tego samego atomu węgla, który stoi w związku z grupą nitrową. Nowsze badania wykazały, że i tutaj odgrywa rolę zjawisko tautomerji.

10. Nitryle i izonitryle $C_nH_{2n+1}CN$, $C_nH_{2n+1}-N \equiv C$.

Omawiając syntezy kwasów organicznych, przytoczyliśmy alkilocyjanki albo nitryle, które pod wpływem jonów wodorowych lub hydroksylowych zmydlają się na kwasy. Związki te, ogólnego wzoru $C_nH_{2n+1} \cdot CN$, zawierają niewątpliwie węgiel grupy cyjanowej (CN) w związku z którymkolwiek z atomów węgla rodnika alkilowego, albowiem właśnie ów węgiel wchodzi w skład grupy karbonowej kwasu wytwarzającego się z alkilocyjanku.

Obok cyjanków organicznych, czyli nitrylów, znamy jeszcze izonitryle. ciała, w których na zasadzie ich przemian przyjmuje się układ odpowiadający wzorowi:

$$C_nH_{2n+1} - N \equiv C.$$

Zarówno nitryle jak izonitryle muszą być uważane za pochodne kwasu cyjanowodorowego, który, podobnie jak kwas azotawy, jest ciałem tautomerycznem, reagującem w myśl dwu różnych wzorów konstytucyjnych, mianowicie jako ciało $H - C \equiv N$ i jako $C \equiv N - H$. Za pochodzeniem tych dwu grup ciał od kwasu pruskiego przemawia przedewszystkiem ta okoliczność, że cyjanki metali potasowcowych mogą być punktem wyjścia syntezy zarówno cyjanków, jak izocyjanków. Ogrzewając n. p. jodek etylu z cyjankiem potasowym, otrzymuje się cuchnący płyn, który zapomocą frakcjonowanej destylacji rozłożyć można na dwa płyny: jeden wrzący w temperaturze 78°, o wstrętnym zapachu, drugi wrzący w 97° o zapachu aromatycznym. Oba ciała mają skład odpowiadający wzorowi C_3H_5N. W zachowaniu się dwa te związki wykazują bardzo znaczne różnice. Pierwszy, zwany etylokarbylaminem, należący do grupy izonitrylów, rozkłada się przez kwasy mineralne nawet w temperaturze zwykłej, dając kwas mrówkowy i etyloamin:

$$C_3H_5N + 2H_2O = CH_2O_2 + C_2H_5NH_2.$$

Opierając się na tej reakcji rozkładowej, trzeba temu ciału nadać właśnie wzór izonitrylowy. Etylamin mógł się w rzeczonych warunkach wytworzyć tylko dzięki temu, że etylokarbylamin zawiera grupę etylową w bezpośrednim związku z atomem azotu:

$$C_2H_5 - N \equiv C + \frac{HOH}{H_2O} = C_2H_5 - N \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} + H \cdot C \begin{matrix} O \\ OH \end{matrix}$$

Drugi wyżej wspomniany związek zachowuje się wobec kwasów całkiem odmiennie. Kwasy mineralne w wyższych temperaturach rozkładają go na amonjak i kwas propionowy (patrz syntezy kwasów organicznych), a zatem w ciele tem znajdować się musi grupa etylowa bezpośrednio w związku z atomem węgla, który jest zarodkiem grupy karbonowej kwasu propionowego:

$$C_2H_5 . C \equiv N + \frac{HOH}{H_2O} = C_2H_5\ C\begin{matrix} // O \\ \backslash OH \end{matrix} + NH_3$$

W podobny sposób zachowują się wszystkie nitryle i izonitryle. Pierwsze, jak już wspomniano, noszą też nazwę cyjanków organicznych, drugie zaś karbylaminów; odróżnia się je odpowiednio do rodnika alkilowego w nich zawartego. Mówi się przeto: cyjanek etylowy, propylowy i t. d., i etylokarbylamin, propionilokarbylamin i t. d.

a) Izonitryle czyli karbylaminy

Izonitryle wytwarzają się obok nitrylów, lecz w przeważającej ilości przy ogrzewaniu jodków alkilowych z cyjankiem srebrowym. Bez żadnej domieszki można je otrzymać przez działanie chloroformu w obecności wodzianu potasowego na pierwszorzędne zasady:

$$C_3H_7 . NH_2 + CH\,Cl_3 + 3KOH = 3KCl + 3H_2O + C_3H_7NC.$$

Zamiana powyższa zachodzi nader łatwo i może być stosowana jako odczyn na pierwszorzędne aminy. Drugo- i trzeciorzędne aminy przemianie podobnej nie ulegają.

Karbylaminy należą obok merkaptanów do ciał o najprzykrzejszym zapachu, jakie sztucznie wytworzono.

b) Nitryle albo cyjanki organiczne.

Nitryle otrzymuje się obok izonitrylów, lecz w przeważającej ilości przy ogrzewaniu jodków alkilowych z cyjankiem potasu, zamiast którego można stosować także żelazocyjanek potasu. Nitryle są płynami o przyjemnym zapachu aromatycznym i odgrywają ważną rolę w syntezie kwasów organicznych. Przemianę nitrylów w kwasy uskuteczniają zarówno kwasy jak zasady. Czynniki redukujące przemieniają je w pierwszorzędne zasady organiczne:

$$C_2H_5 . CN + 4H = C_2H_5 . CH_2 . NH_2.$$

Szczególnie łatwo uskutecznia się powyższą przemianę, traktując wrący roztwór cyjanku etylu w alkoholu absolutnym metalicznym sodem.

β. Produkty dwu- i wielokrotnej substytucji węglowodorów.

Wszystkie ciała, które dotychczas omówiono, można uważać za pochodne węglowodorów granicznych, powstających przez substytucję czyli podstawienie jednego atomu wodoru przez pierwiastki jednowartościowe lub grupy atomowe jednowartościowe. Oczywiście, istnieją też ciała więcej skomplikowane, pochodzące od węglowodorów przez podstawienie dwu lub więcej atomów wodoru. Do omówienia tego rodzaju ciał przechodzimy obecnie.

1. Wielochlorowcowe pochodne metanu.

Zwróciliśmy już uwagę na tę okoliczność, że przez bezpośrednie działanie chlorowców, szczególniej zaś bromu i chloru na węglowodory, można podstawić więcej niż jeden atom wodoru przez atom chlorowca. Otrzymuje się zazwyczaj mieszaninę różnych ciał, rozdzielenie której na chemiczne osobniki przedstawia niemało trudności.

1. **Chloroform** $CHCl_3$. Ciało to otrzymuje się przez działanie chlorku wapna (podchlorynu wapniowego) na alkohol. Chlorek wapna $Ca\begin{smallmatrix}\diagup OCl\\ \diagdown Cl\end{smallmatrix}$ ma własności utleniające; oprócz tego może powodować „chlorowanie“ ciał organicznych, powodując substytucję atomów wodoru przez atomy chloru. Pierwszym produktem reakcji w tym przypadku jest prawdopodobnie aldehyd CH_3CHO, który zaraz po utworzeniu się ulega chlorowaniu, dając trójchloroaldehyd octowy; związek ten rozszczepia się w dalszym ciągu pod wpływem wodzianu wapniowego, wytwarzającego się w reakcji z chlorku wapna, dając chloroform i sól wapniową kwasu mrówkowego:

$$CCl_3 . C\begin{smallmatrix}\diagup\!\!\diagup O\\ \diagdown H\end{smallmatrix} + H . OH = CCl_3H + H . COOH.$$

Chloroform jest płynem o przyjemnym zapachu eterycznym i smaku słodkawym. W niskich temperaturach zamarza, topnieje w -62^0, wre w 61^0. W wodzie rozpuszcza się bardzo mało. Wdy-

chanie pary chloroformu powoduje narkozę (zastosowanie chloroformu przy operacjach chirurgicznych). Nie jest to jednak ciało obojętne w znaczeniu toksycznem. Statystyka wykazuje, że na 5000 narkoz zdarza się jeden skon wskutek zatrucia chloroformem. Niektórzy badacze przypisują szkodliwe działanie chloroformu w nieszczęśliwych narkozach wyłącznie zanieczyszczeniom chloroformu. Dlatego w ostatnich czasach starają się o otrzymanie możliwie czystego produktu. Pictet stara się usuwać zanieczyszczenia przez częściowe zamrażanie chloroformu, przyczem zanieczyszczenia pozostają w części płynnej (chloroform Picteta). Anschütz natomiast opiera swoją metodę czyszczenia chloroformu na własności tego ciała krystalizowania się salicylidem, na podobieństwo wody krystalizacji. Kryształy otrzymane łatwo się rozkładają w temperaturze wrzącej kąpieli wodnej na salicylid i chloroform, który się skrapla w odpowiednim odbieralniku (chloroform Anschütza).

Chloroform jest ciałem stosunkowo mało trwałem. Szczególnie pod wpływem światła, w obecności powietrza, rozkłada się on na tlenochlorek węgla, czyli fosgen, chlor i chlorowodór. Obecność alkoholu w ilościach nieznacznych (1%) rozkład ten wstrzymuje, zwłaszcza w nieobecności światła. Chloroform przechowuje się przeto stale w ciemnych flaszkach i zadaje 1% alkoholu.

Stężone alkalja rozkładają chloroform, dając kwas mrówkowy. Można przypuścić, że reakcja w tym przypadku odbywa się według równania:

$$CHCl_3 + 3KOH = 3KCl + CH \begin{cases} OH \\ OH \\ OH \end{cases}$$

$$CH \begin{cases} OH \\ OH \\ OH \end{cases} - H_2O = HC \begin{cases} O \\ OH \end{cases}$$

t. j., że przejściowo wytwarza się kwas orto-mrówkowy

Za tem formułowaniem przemawia okoliczność, że alkoholany z chloroformem dają istotnie estry kwasu orto-mrówkowego:

$$CH . Cl_3 + 3NaOC_2H_5 = 3NaCl + CH \begin{cases} OC_2H_5 \\ OC_2H_5 \\ OC_2H_5 \end{cases}$$

2. **Bromoform** $CHBr_3$ otrzymuje się w sposób analogiczny jak chloroform. Większego znaczenia nie ma.

3. **Jodoform** CHI_3 odgrywa ważną rolę w lecznictwie jako środek dezynfekcyjny. Otrzymuje się go analogicznie jak chloroform

przez działanie podjodynu potasowego i wodzianu potasowego na alkohol etylowy. Reakcja zachodzi nader łatwo i może być używana do wykrywania alkoholu. Nie jest jednak jednoznaczna, gdyż inne ciała, zawierające układ CH_3C w związku z tlenem, również ją dają, jak n. p. aceton, aldehyd i t. d. Reakcję jodoformową na alkohol wykonywa się w ten sposób, że do płynu badanego daje się ziarnko jodu, a następnie tyle wodzianu potasowego w wodnym roztworze stężonym, aby barwa jodowa znikła. W razie obecności większych ilości alkoholu natychmiast otrzymuje się żółty krystaliczny osad jodoformu, posiadający charakterystyczny zapach i topniejący w 119°. W razie obecności mniejszych ilości alkoholu osad jodoformowy wytwarza się dopiero po dłuższem staniu płynu.

Jodoform działa, jak zaznaczono, bakterjobójczo, lecz pośrednio, t. j. dzięki jego produktom rozkładu, które się w ranach, zapomocą niego dezynfekowanych, wytwarzają.

Dwusubstytuowane chlorowcowe pochodne metanu, jak dwuchlorometan albo *chlorek metylenu* CH_2Cl_2, nie mają znaczenia praktycznego; ważniejszym jest *czterochlorometan*, który jako rozpuszczalnik w niektórych przypadkach odgrywa ważną rolę. Związek ten otrzymuje się albo przez działanie chloru na chloroform, albo na siarczek węglowy. Jest to płyn bezbarwny, silnie załamujący światło i wrzący w temp. 76°.

2. Wielochlorowcowe pochodne homologów metanu

znane są zgodnie z przewidywaniami teorji struktury w licznych odmianach. Etan n. p. może wytwarzać dwa różne dwuchloroetany, zależnie od tego, czy atomy chloru przyczepione są do dwu różnych atomów węgla, czy do tego samego:

$$CH_3 . CHCl_2 \text{ i } CH_2 . Cl . CH_2 . Cl.$$

W przypadku propanu sprawa się jeszcze więcej komplikuje, możliwe są bowiem cztery izomeryczne dwuchloropropany, którym odpowiadają następujące wzory budowy: $CH_2Cl . CH_2 . CH_2Cl$,

$$CH_3 . CH_2 . CHCl_2, \quad CH_2 . CH . Cl . CH_2 . Cl, \quad CH_3 . CCl_2 \; CH_3.$$

Ilość tych izomerów rośnie jeszcze więcej, gdy mamy do czynienia z wyższemi węglowodorami i z produktami substytucji trzech lub większej ilości atomów wodoru przez chlorowce. Pragnąc uła-

twić rozróżnianie tych licznych odmian, zgodzono się oznaczać atomy węgla, wchodzące w skład łańcuchów węglowych zapomocą greckich liter. Boczne węgle oznacza się zwykle przez ω, względnie ω', a następne przez α, β, γ, δ i t. d. Związek $CH_2Br . CH_2 . CHBr . CH_2Br$, nazywają zatem ω-ω'-α-trójbromo-n-butanem.

Pochodne chlorowcowe tego rodzaju homologów metanu można otrzymywać zapomocą szeregu metod, z pośród których poznaliśmy już niektóre. Aldehydy n. p. dają pod wpływem pięciochlorku fosforu dwuchlorki typu $C_nH_{2n+1} . CHCl_2$, a ketony $C_nH_{2n+1} . CCl_2 . C_mH_{2n+1}$.

Ogólna metoda, która może znaleźć zastosowanie także w przypadku całkowitej substytucji atomów wodoru przez chlorowiec, opiera się na fakcie, że t. zw. nienasycone węglowodory i ich pochodne, o których będzie mowa niżej, nader łatwo reagują addycyjnie z chlorowcami. Chloroetan n. p. pod wpływem wodzianu potasowego, rozpuszczonego w alkoholu, rozkłada się bardzo łatwo, dając węglowodór nienasycony, etylen:

$$\begin{array}{c} CH_2 . Cl \\ | \\ CH_3 \end{array} = HCl + \begin{array}{c} CH_2 \\ \| \\ CH_2 \end{array} .$$

Etylen zawiera dwa atomy węgla, połączone z sobą zapomocą dwu jednostek wartościowości; jedna z nich bardzo łatwo się uwalnia i umożliwia bezpośrednie przyłączenie dwóch atomów chlorowca:

$$\begin{array}{c} CH_2 \\ \| \\ CH_2 \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} CH_2\diagup \\ | \\ CH_2\diagdown \end{array} ; \quad \begin{array}{l} CH_2\diagup \\ | \\ CH_2\diagdown \end{array} + \begin{array}{c} Cl \\ \\ Cl \end{array} = \begin{array}{l} CH_2 - Cl \\ | \\ CH_2 - Cl \end{array} ,$$

dając chlorek etylenu lub symetryczny dwuchloroetan. Ten ostatni pod wpływem wodzianu potasowego znów traci cząsteczkę chlorowodoru, przemieniając się w chloroetylen, który z kolei reagować może z cząsteczką chloru, dając trójchloroetan:

$$\begin{array}{l} CH_2 - Cl \\ | \\ CH_2 - Cl \end{array} = HCl + \begin{array}{l} CH_2 \\ \| \\ CH . Cl \end{array}$$

$$\begin{array}{l} CH_2 \\ \| \\ CH . Cl \end{array} + Cl_2 = \begin{array}{l} CH_2 . Cl \\ | \\ CH . Cl_2 \end{array} .$$

Postępując dalej według tego samego schematu, dojdziemy ostatecznie do sześciochloroetanu:

$$\begin{array}{ccccccccccccc} CH_2.Cl & & CH_2 & & CH_2.Cl & & CH.Cl & & CHCl_2 & & CCl_2 & & C.Cl_3 \\ | & \to & \| & \to & | & \to & \| & \to & | & \to & \| & \to & | \\ CH.Cl_2 & & CCl_2 & & C.Cl_3 & & C.Cl_2 & & CCl_3 & & CCl_2 & & C.Cl_3 \end{array}.$$

Oprócz powyższej metody, dobre usługi oddaje także metoda opracowana przez Wiktora Meyera, polegająca na działaniu chlorowców na węglowodory, w obecności chlorowcometali. W ten sposób otrzymuje się szczególnie łatwo bromowe pochodne.

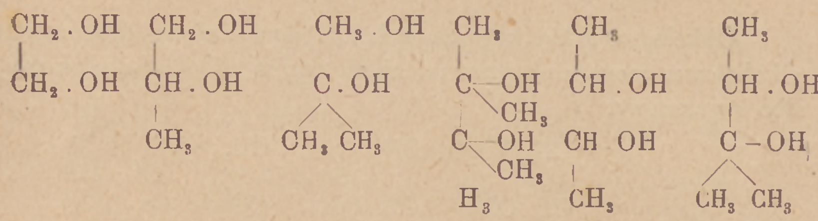
1. **Chlorek etylenu** $CH_2Cl.CH_2Cl$ otrzymuje się przez działanie chloru na etylen. Otrzymano go po raz pierwszy w Holandyi w końcu wieku ośmnastego i nosi dlatego nazwę oleju holenderskich chemików. Punkt wrzenia 85°.

2. **Bromek etylenu** $CH_2Br.CH_2Br$ otrzymuje się przez działanie etylenu na brom. Odgrywa ważną rolę w rozlicznych syntezach i jako rozpuszczalnik. Bromek etylenu zamarza w niskich temperaturach, topnieje w + 8°, wre w 131°.

3. Alkohole dwuwartościowe, alkanodiole $C_nH_{2n}(OH)_2$.

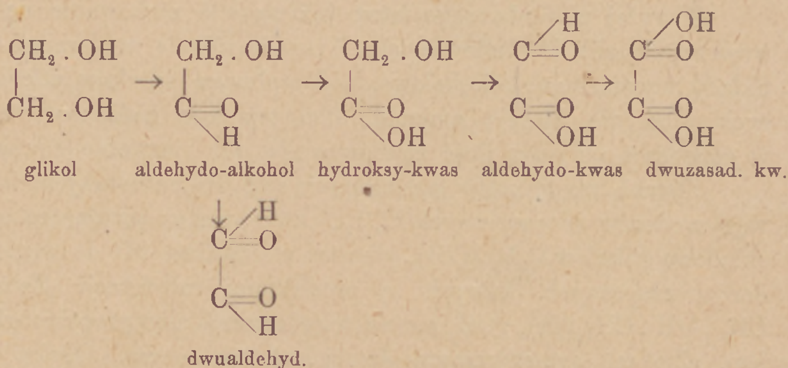
Pochodne węglowodorów, powstające przez podstawienie dwóch atomów wodoru węglowodoru przez grupy hydroksylowe noszą nazwę alkoholi dwuwartościowych, albo glikoli. Związki te z reguły nie mogą zawierać dwu grup hydroksylowych w połączeniu z tym samym atomem węgla; przekonaliśmy się o tem, omawiając syntezy aldehydów. Układy $-CH{<}{OH \atop OH}$ w większości przypadków ulegają rozkładowi i tracąc wodę, dają aldehydowe układy.

Klasyfikacja, która oddała dobre usługi w przypadku alkoholi, zawierających tylko jednę grupę hydroksylową, w dziale glikoli i wielowartościowych alkoholi oczywiście nie wystarcza. Glikole mogą zawierać jednocześnie pierwszorzędny układ alkoholowy, obok drugo- i trzeciorzędnego, dwa układy pierwszorzędne, drugorzędne lub dwa trzeciorzędne, albo wreszcie układ drugo- i trzeciorzędny, zgodnie z następującemi przykładami:

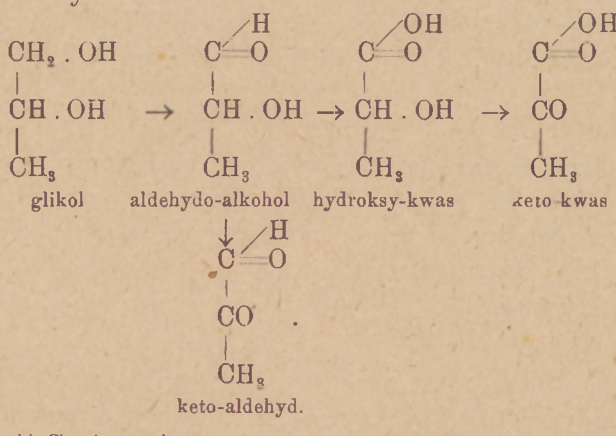


Każdy z układów aldehydowych glikolu wobec odpowiednich odczynników zachowuje się zgodnie z regułami omówionemi przy alkoholach jednohydroksylowych.

Glikol zatem zawierający dwie pierwszorzędne grupy alkoholowe może dać przy utlenianiu aldehydo-alkohol, alkoholo-kwas (hydroksykwas), dwualdehyd, aldehydo-kwas i dwuzasadowy kwas:



Glikol zawierający układ drugorzędny i pierwszorzędny alkoholowy da przy utlenianiu aldehydoalkohol, ketoalkohol, ketokwas lub ketoaldehyd:



Glikole, w skład których wchodzą dwa układy drugorzędne alkoholowe, mogą dać przy utlenianiu tylko albo alkoholoketony albo dwuketony:

$$
\begin{array}{ccccc}
CH_3 & & CH_3 & & CH_3 \\
| & & | & & | \\
CH.OH & & CH.OH & & CO \\
| & & | & & | \\
CH_2 & \rightarrow & CH_2 & \rightarrow & CH_2. \\
| & & | & & | \\
CH.OH & & CO & & CO \\
| & & | & & | \\
CH_3 & & CH_3 & & CH_3 \\
\text{glikol} & & \text{keto-alkohol} & & \text{dwuketon.}
\end{array}
$$

Z wyżej powiedzianego łatwo już wysnuć zachowanie się innych typów glikolów mieszanych. Wreszcie glikole zawierające dwa układy trzeciorzędne alkoholowe, pod wpływem środków utleniających, albo nie ulegają zmianie, albo też dają ciała zawierające w cząsteczce mniejszą ilość atomów węgla, niż pierwotne glikole.

Słownictwo glikolów posługuje się albo stosunkiem tych ciał do węglowodorów nienasyconych C_nH_{2n}, które można uważać za część składową glikolów $C_nH_{2n}(OH)_2$, albo też stosunkiem ich do węglowodorów nasyconych, których są produktami substytucji. Związek $CH_2 . OH . CH_2 . CH_2 . OH$ można więc nazwać albo propylenoglikolem, albo też symetrycznym dwuhydroksypropanem. Oprócz tego stosuje się oznaczanie poszczególnych węgli, stanowiących podstawę cząsteczki zapomocą liter greckich, jak u pochodnych chlorowcowych węglowodorów. Słownictwo „genewskie“ stosuje konsekwentnie „ol“ jako charakterystykę alkoholów, jednocześnie podając liczbę grup hydroksylowych w oznaczeniu greckiem, alkandiol.

Syntezy glikolów.

Glikole można otrzymać w sposób analogiczny jak jednowartościowe alkohole przez działanie wodzianów alkaljów na dwuchlorowcowe pochodne węglowodorów, których atomy chlorowca stoją w związku z dwoma atomami węgla:

$$
\begin{array}{l}
CH_2 . Br \\
| \\
CH_2 . Br
\end{array}
+
\begin{array}{l}
KOH \\
\\
KOH
\end{array}
= 2 K Br +
\begin{array}{l}
CH_2 . OH \\
| \\
CH_2 . OH
\end{array}.
$$

Modyfikacja tej syntezy polega na reakcji dwubromków z solą

srebrową kwasu octowego; wytworzony podwójny ester poddaje się następnie zmydleniu:

$$\begin{array}{l} CH_2.Br \\ | \\ CH_2.Br \end{array} + \begin{array}{l} AgO.CO.CH_3 \\ \\ AgO.CO.CH_3 \end{array} = 2\,AgBr + \begin{array}{l} CH_2-O-COCH_3 \\ | \\ CH_2-O-COCH_3 \end{array}$$

$$\begin{array}{l} CH_2-O-COCH_3 \\ | \\ CH_2-O-COCH_3 \end{array} + 2\,NaOH = 2\,NaOCO.CH_3 + \begin{array}{l} CH_2.OH \\ | \\ CH_2.OH \end{array}.$$

Glikole zawierające układy drugorzędne —CH.OH—CH.OH— w związku z sobą, podobnie jak najprostszy glikol, można też otrzymać przez łagodne utlenianie węglowodorów nienasyconych:

$$\begin{array}{l} CH_2 \\ \| \\ CH_2 \end{array} + H_2O + O = \begin{array}{l} CH_2-OH \\ | \\ CH_2-OH \end{array}.$$

Związki tego typu otrzymuje się także przez redukcję ketonów; czynnikiem redukcyjnym jest wodór in statu nascendi, wywiązany z pomocą sodu metalicznego, albo też z pomocą elektrolizy. Aceton w tego rodzaju warunkach daje, obok alkoholu izopropylowego, *pinakon*:

$$\begin{array}{l} CH_3.CO.CH_3 \\ \\ CH_3.CO.CH_3 \end{array} + \begin{array}{l} H \\ \\ H \end{array} = \begin{array}{c} OH \\ | \\ CH_3-C-CH_3 \\ | \\ CH_3-C-CH_3 \\ | \\ OH \end{array}.$$

Glikole otrzymały swą nazwę z powodu słodkiego smaku, jaki posiadają. Są to płyny gęste, bezbarwne. Wrą one znacznie wyżej niż odpowiednie jednohydroksylowe alkohole.

1. Glikol zwyczajny albo etylenowy (etandiol). Tworzy się łatwo według wyżej opisanych syntez. Wre w temp. 197·5°. Rozpuszcza się łatwo w wodzie i alkoholu, w eterze mało. Z kwasem solnym daje glikol w temp. 160° glikolochlorohydrynę:

$$\begin{array}{l} CH_2.OH \\ | \\ CH_2.OH \end{array} + HCl = H_2O + \begin{array}{l} CH_2-Cl \\ | \\ CH_2-OH \end{array}$$

w temp. 200° obie grupy hydroksylowe ulegają podstawieniu przez chlor i wytwarza się chlorek etylenu.

Na szczególną uwagę zasługuje bezwodnik glikolu lub tlenek etylenu. Ciało to nie może się wytworzyć przez bezpośrednie odszczepienie wody z cząsteczki glikolu zwyczajnego, natomiast wyżej wspomniana glikolochlorohydryna pod wpływem wodzianu potasowego łatwo daje ciało, które można uważać za bezwodnik glikolowy:

$$\begin{matrix} CH_2-OH \\ | \\ CH_2-Cl \end{matrix} + KOH = KCl + H_2O + \begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix}\!\!>O.$$

Związek ten odegrał ważną rolę w syntezie choliny, produktu rozkładu lecytanów. Za powyższym wzorem jego budowy przemawia ta okoliczność, że z pięciochlorkiem fosforu wytwarza chlorek etylenu, co nie mogłoby nastąpić, gdyby atom tlenu nie stał w związku z dwoma atomami węgla.

Inne glikole, w których grupy hydroksylowe stoją w związku z atomami węgla nie sąsiadującemi bezpośrednio z sobą, wytwarzają bezwodniki znacznie łatwiej, szczególnie γ i δ glikole.

Każda z grup hydroksylowych glikolu może ulegać esteryfikacji, przyczem mogą tworzyć się estry typu:

$$\begin{matrix} CH_2-OH \\ | \\ CH_2-O-COR \end{matrix} \quad \text{albo} \quad \begin{matrix} CH_2-O-COR \\ | \\ CH_2-O-COR \end{matrix}$$

Podobnie też istnieją etery alkilowe glikolów, n. p.:

$$\begin{matrix} CH_2-O-C_2H_5 \\ | \\ CH_2-O-H \end{matrix} \quad \text{i} \quad \begin{matrix} CH_2-O-C_2H_5 \\ | \\ CH_2-O-C_2H_5 \end{matrix}$$

lub etery cyklowe, n. p.:

$$\begin{matrix} CH_2-O-CH_2 \\ | \qquad\quad | \\ CH_2-O-CH_2 \end{matrix}.$$

Wyższe glikole, jak propylenowy, butylenowy etc. dają reakcje naogół zupełnie analogiczne do glikolu zwykłego.

4. Produkty utlenienia alkoholów dwuwartościowych.

a) Aldehydoalkohole (Alkanolale).

stoją w bliskim stosunku do glikołów. Ciała te zawierają w cząsteczce jednocześnie grupę aldehydową i hydroksylową. Najprostszym aldehydoalkoholem jest aldehyd glikolowy

$$\begin{array}{l} CH_2 . OH \\ | \\ CHO \end{array}$$

który wytwarza się z glikolu przez utlenienie wodą utlenioną w obecności soli żelazowych.

Zgodnie z powyższym wzorem budowy aldehyd glikolowy zachowuje się na podobieństwo alkoholów i aldehydów. Związek ten jest o tyle ważnym, że może być formalnie uważany za najprostszy cukier, cukry bowiem również mogą być zaliczone do aldehydoalkoholów.

b) Alkoholokwasy (alkanolokarbonowe) $C_nH_{2n}\begin{cases} COOH \\ OH \end{cases}$

Alkoholokwasy mają, zgodnie z ich nazwą, funkcje zarówno alkoholów, jak kwasów. Zależnie od natury grupy hydroksylowej w związkach tych zawartej, rozróżniamy pomiędzy pierwszo-, drugo- i trzeciorzędnemi alkoholokwasami.

Alkoholokwasy można otrzymać zapomocą różnych metod. Do najważniejszych należą następujące: 1) utlenianie łagodne dwupierwszorzędnych, pierwszo-drugorzędnych lub pierwszo-trzeciorzędnych glikolów:

$$\begin{array}{l} CH_2 . OH \\ | \\ CH_2 . OH \end{array} + O_2 = H_2O + \begin{array}{l} CH_2 . OH \\ | \\ COOH, \end{array}$$

$$\begin{array}{l} CH_3-CH-OH \\ \qquad | \\ \qquad CH_2 . OH \end{array} + O_2 = H_2O + \begin{array}{l} CH_3-CH . OH \\ \qquad | \\ \qquad COOH \end{array}$$

2) działanie wodzianów potasowców na chlorowcowe pochodne kwasów (patrz niżej), n. p.:

$$\begin{array}{l} CH_2 . Cl \\ | \\ COOH \end{array} + KOH = KCl + \begin{array}{l} CH_2 . OH \\ | \\ COOH \end{array} ;$$

ta sama przemiana uskutecznia się pod wpływem wrzącej wody; 3) kondensacja aldehydów z kwasem pruskim i zmydlanie otrzymanych t. zw. cyjanohydryn:

$$CH_3 . C\begin{matrix}\diagup O\\ \diagdown H\end{matrix} + HCN = CH_3-C\begin{matrix}\diagup OH\\ - H\\ \diagdown CN\end{matrix}$$

$$CH_3-C\begin{matrix}\diagup OH\\ - H\\ \diagdown CN\end{matrix} + \frac{HOH}{H_2O} = NH_3 + CH_3 - C\begin{matrix}\diagup OH\\ - H\\ \diagdown COOH.\end{matrix}$$

Alkoholokwasy są w wodzie łatwiej rozpuszczalne niż odpowiednie kwasy, nie zawierające grupy hydroksylowej alkoholowej. W eterze natomiast rozpuszczają się trudniej. Należą do ciał mało lotnych, a przy destylacji ulegają rozkładowi.

Grupa karbonowa alkoholokwasów ulegać może naogół tym samym przemianom, jak kwasów zwykłych. Możliwe są więc następujące pochodne:

$$\begin{matrix}COOH\\ |\\ CH_2 . OH\end{matrix} \qquad \begin{matrix}COOC_2H_5\\ |\\ CH_2 . OH\end{matrix} \qquad \begin{matrix}CO . NH_2\\ |\\ CH_2 . OH.\end{matrix}$$

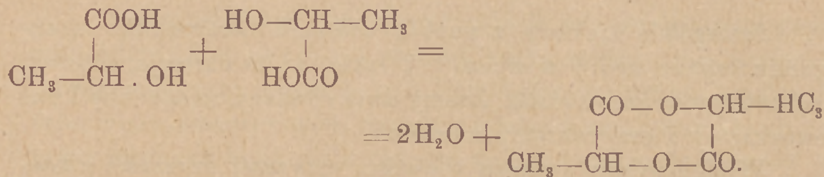
Podobnie też grupa hydroksylowa alkoholowa zachowuje swe funkcje właściwe. Wodór jej również może podstawić się przez metale, albo rodniki kwasowe, n. p.:

$$\begin{matrix} & H & \\ & | & \\ CH_3- & C & -OH\\ & | & \\ & COOH & \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} & H & \\ & | & \\ CH_3- & C & -O . COCH_3.\\ & | & \\ & COOH. & \end{matrix}$$

Oczywiście jednoczesnym przemianom grupy karbonowej i alkoholowej także nic nie stoi na przeszkodzie, można więc otrzymać pochodne:

$$\begin{matrix}COOC_2H_5\\ |\\ CH_2 . OC_2H_5\end{matrix} \quad \text{albo} \quad \begin{matrix}COOC_2H_5\\ |\\ CH_2-O-COCH_3\end{matrix} \qquad \text{i t. d.}$$

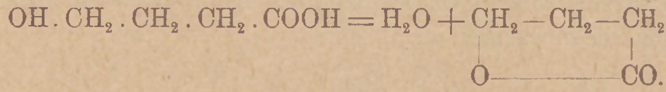
Szczególnie interesująca jest sprawa wydzielania się wody z alkoholokwasów. Zależnie od położenia względnego grupy hydroksylowej proces odwodnienia odbywa się odmiennie. α-Hydrooksykwasy ogólnej budowy $-CH . OH . COOH$ dają przy odwodnieniu t. zw. laktydy czyli cyklowe estry podwójne:



β-Hydroksykwasy wydzielają przy ogrzewaniu wodę, przemieniając się w nienasycone kwasy:

$$CH_2 . OH . CH_2 . COOH = H_2O + CH_2 : CH . COOH.$$

Wreszcie γ i δ-hydroksykwasy odszczepiają już w temperaturze zwykłej wodę, dając cyklowe estry, t. zw. γ i δ laktony:



1. **Kwas glikolowy $CH_2 . OH . COOH$ (kw. etanolowy, metanolokarbonowy)** czyli hydroksyoctowy, jest najprostszym kwasem szeregu hydroksykwasów. Znajduje się w niedojrzałych winogronach i w zielonych liściach dzikiego wina *(Ampelopsis hederacea).* Otrzymuje się najłatwiej przez ogrzewanie soli potasowej kwasu chlorooctowego z wodą.

Bezbarwne, w wodzie łatwo rozpuszczalne kryształy o p. t. 80°.

2. **Kwas mleczny $CH_3 . CH(OH) . COOH$ (kw. 2-propanolowy, 2-etanolokarbonowy)** czyli α-hydroksypropionowy kwas, albo etylidenomleczny. Związek ten występuje w trzech odmianach, mianowicie jako kwas mleczny prawoskrętny, lewoskrętny i optycznie bierny. Nazwy te określają zachowanie się trzech kwasów mlecznych względem światła polaryzowanego.

Najdawniej znanym jest kwas m l e c z n y o p t y c z n i e b i e r n y racemiczny, który wytwarza się w mleku przy kwaśnej fermentacji pod wpływem bakterji *Bacillus acidi lactici* z cukru mlecznego. Syntetycznie otrzymuje się ten kwas z α-chloro- lub α-bromo-propionowego przez działanie wody wrzącej lub rozcieńczonych roztworów wodorotlenków potasowców.

Kwas mleczny optycznie bierny jest syropem łatwo rozpuszczalnym w wodzie, alkoholu i eterze. Przy destylowaniu traci wodę przemieniając się w laktyd, krystalizujący się łatwo w chloroformie. Środki redukujące przemieniają kwas mleczny w propionowy. Pięciochlorek fosforowy przemienia go w kwas α-chloropropionowy.

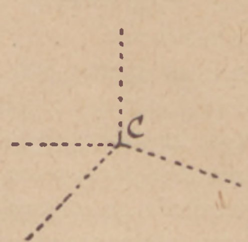
Sole kwasu mlecznego noszą nazwę mleczanów.

Szczególnie ciekawe z punktu widzenia teoretycznego są optycznie czynne kwasy mleczne, t. j. takie, które skręcają płaszczyznę polaryzowanego światła. Znamy dwie odmiany, mianowicie kwas lewoskrętny i prawoskrętny mleczny.

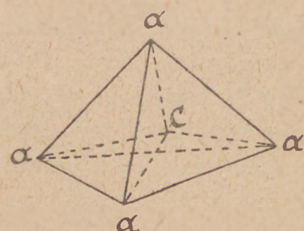
Wytłumaczenie związku własności optycznej czynności z konstytucją cząsteczki organicznego ciała zawdzięczamy Le Belowi i van't Hoffowi. Badacze ci zwrócili uwagę na okoliczność, że tylko ciała, które w cząsteczce zawierają atom węgla t. zw. asymetryczny, t. j. taki, którego cztery jednostki wartościowości podstawione są przez cztery różne atomy lub grupy atomowe, mogą skręcać płaszczyznę polaryzowanego światła. Budowa kwasu mlecznego odpowiada temu warunkowi:

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ COOH \end{array}$$

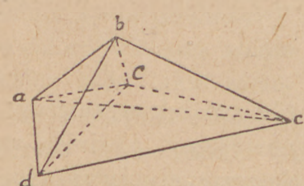
Pragnąc własność tę wytłumaczyć z punktu widzenia fizycznego van't Hoff pogłębił przedewszystkiem sposób przedstawiania budowy ciał. Dotychczasowe wzory budowy uwzględniały jedynie porządek, według którego atomy danej cząsteczki ciała złożonego są z sobą połączone, nie miały natomiast orzekać o względnem ich położeniu przestrzeniowem. Oczywiście, że już z punktu widzenia teorji atomistycznej wzory tego rodzaju nie mogły być uważane za wystarczające. Reformę w tej mierze, w następstwach swoich bardzo doniosłą, uskutecznił van't Hoff, wprowadzając do nauki koncepcję t. zw. tetraedrycznej konfiguracji atomu węgla. Według tego poglądu cztery jednostki wartościowości węgla, pomyślane jako linje sił, rozchodzą się z atomu węgla w sposób równomierny we wszystkich kierunkach trójwymiarowej przestrzeni:



Atomy lub grupy atomowe, które stoją za pośrednictwem swych wartościowości w związku z atomem węgla, można sobie wyobrazić umieszczone przy końcach tych linij, które, wyobrażając jednocześnie miarę intensywności energji, z jaką poszczególne atomy lub grupy atomowe łączą się z atomem węgla, będą miały długości jednakowe wówczas, gdy atomy lub rodniki połączone z węglem są jednakowe, całkiem zaś różne, gdy rodniki lub atomy owe będą niejednakowe. Konfiguracja zatem związku Ca_4 przedstawiać się będzie zapomocą tetraedru zupełnie symetrycznego:



podczas gdy konfiguracja związku C*abcd*, w którym rodniki lub atomy przyłączone do atomu węgla są nieidentyczne, przedstawiać się będzie przez tetraedr całkiem niesymetryczny:

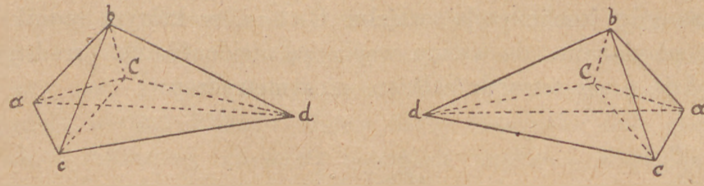


Własności geometryczne tego rodzaju tetraedru zasługują na szczególniejszą uwagę. Jeżeli model takiego tetraedru postawimy w ten sposób, aby jedna z jego krawędzi, n. p. *cd*, znalazła się w pozycji pionowej do poziomu, wówczas zauważymy, że linja ciągła, którą przeprowadzimy przez punkty *c b a d*, wyobrażające atomy lub rodniki, posiada kształty linji śrubowej. Dochodzimy zatem do wniosku, że atomy lub rodniki, wchodzące w skład związku C*abcd*, którego konfiguracja przedstawia się przez niesymetryczny (asymetryczny) tetraedr, mają w przestrzeni układ śrubowy, wniosek o tyle doniosły, że z badań fizyków wynika, iż śrubowy układ materji odznacza się tą szczególną własnością w odróżnieniu

od zwyklego układu, iż skręca płaszczyznę polaryzowanego przez niego przenikającego światła (eksperyment Rieckego). Nic więc dziwnego, gdy stwierdzimy, że związki organiczne, posiadające w cząsteczce choćby tylko jeden atom węgla asymetrycznego, to jest taki, którego wartościowości nasycone są przez niejednakowe rodniki lub atomy, okazują zdolność skręcania płaszczyzny polaryzowanego światła

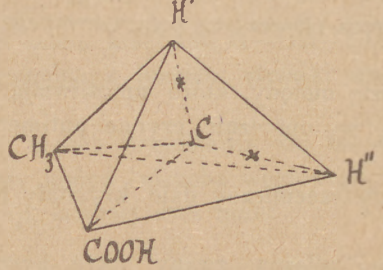
Godząc się na powyższy pogląd, dotyczący roli węgla asymetrycznego w związkach organicznych, można wysnuć jeszcze jeden bardzo doniosły wniosek.

Podobnie jak każdej linji śrubowej, zwiniętej na prawo odpowiada linja śrubowa zwinięta na lewo, tak też tetraedrowi, którego kąty dają obraz linji śrubowej prawej, odpowiada inny z układem kątów śrubowym lewym. Dwa tego rodzaju tetraedry stoją w takim stosunku do siebie, jak ręka prawa do lewej, albo jak przedmiot do swego odbicia w zwierciadle:

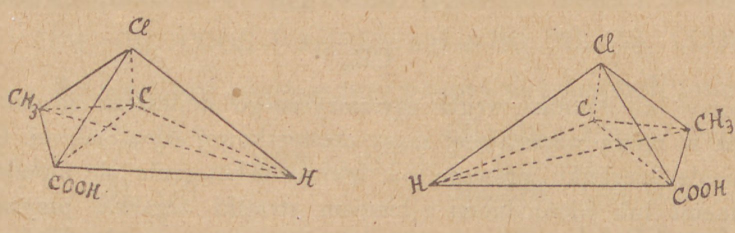


Innemi słowy, każdy związek organiczny, w którego cząsteczce znajduje się węgiel asymetryczny, powinien występować w dwóch odmianach, które na płaszczyznę polaryzowanego światła oddziaływać będą w sposób wręcz przeciwny, t. j. jeżeli jeden z nich skręca płaszczyznę w lewo, drugi musi skręcać w prawo. Wniosek ten potwierdza doświadczenie istotnie; znamy, jak nadmieniono, między innemi także dwa kwasy mleczne, optycznie czynne; jeden skręca na prawo, drugi na lewo. Oprócz tego bardzo często spotykamy się z ciałami, co do których nie może być wątpliwości, że zawierają węgiel asymetryczny, a pomimo to nie skręcającemi płaszczyzny światła polaryzowanego. Są to mieszaniny równych ilości dwóch odmian danego ciała, skręcających płaszczyznę polaryzacji w równym stopniu w strony przeciwne. Do takich ciał należy między innemi kwas mleczny, otrzymywany przy fermentacji kwaśnej mleka. Mieszaniny takie noszą nazwę ciał racemicznych.

Podkreślić należy fakt, że syntezy ciał wykonywane w pracowni, zdążające do otrzymywania cząsteczek z węglami asymetrycznymi, prowadzą z reguły do powstawania optycznie biernych mieszanin lub związków racemicznych. Syntezę kwasów mlecznych n. p. można uskutecznić, biorąc za punkt wyjścia kwas propionowy $CH_3 . CH_2 . COOH$, który węgla asymetrycznego nie zawiera. Konfiguracja tego kwasu może być uzmysłowioną zapomocą następującego schematu:



w którym linje oznaczone krzyżykami są jednakowej długości, ze względu na identyczność obu atomów nasycających zaznaczone wartościowości. Tetraedr więc oznaczający konfigurację węgla w układzie CH_2 cząsteczki kwasu propionowego nie jest asymetryczny. Jeżeli teraz przemienimy kwas propionowy w t. zw. α-chloropropionowy przez działanie chloru, wówczas szanse podstawienia się atomu wodoru H′ przez chlor będą takie same, jak szanse wodoru H″. Otrzymamy zatem dwa α-chloropropionowe kwasy o konfiguracjach następujących, w których węgiel układu CHCl staje się asymetrycznym z powodu nieidentyczności rodników z węglem tym złączonych:



Badając układy tych dwu tetraedrów przekonamy się, że śledząc w tym samym porządku układ kątów obu tetraedrów, charakteryzowanych przez odnośne rodniki, otrzymamy w jednym przypadku obraz linji śrubowej zwiniętej na prawo, a w drugim

obraz linji zwiniętej na lewo. Spodziewać się więc musimy jako rezultatu chlorowania kwasu propionowego mieszaniny dwóch α-chloropropionowych kwasów, występujących w równych ilościach i skręcających płaszczyznę polaryzowanego światła w strony przeciwne w równym stopniu — albo innemi słowy mieszaniny optycznie biernej. Podstawienie atomów chloru przez grupy hydroksylowe działaniem wodorotlenków metali, stanu rzeczy zasadniczo nie zmienia, czyli syntetycznie według powyższej metody otrzymywany kwas mleczny zawsze jest mieszaniną dwu różnych kwasów mlecznych, z których jeden skręca płaszczyznę polaryzowanego światła na prawo, a drugi na lewo.

Poznano zresztą metody, które umożliwiają rozkład optycznie biernych mieszanin na optycznie czynne antimery, o czem będzie mowa dalej.

Kwas mleczny racemiczny daje kryształy hygroskopijne o p. t. 18⁰.

Kwas mleczny mięsny, zwany także *paramlecznym*, skręca płaszczyznę polaryzowanego światła w prawo. Wyosobniono go między innemi z ekstraktów mięsnych i z różnych zwierzęcych organów.

Kwas mleczny *lewoskrętny* otrzymano przy rozkładzie cukru trzcinowego pod wpływem *Bacillus acidi laevolactici.*

Przedstawienie wzorów przestrzennych w płaszczyźnie nastręcza pewne trudności, które w części pokonano drogą konwencji. Węgiel asymetryczny wyróżnia się, o ile możności, z pośród innych w zwykłych wzorach konstytucyjnych, przez szczegółowe zaznaczenie czterech jego wartościowości, n. p.:

$$\begin{array}{c} OH \\ | \\ H-C-COOH \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

a atomy lub rodniki węgla asymetrycznego umieszcza się dokoła węgla w miarę wzrastającej masy cząsteczkowej czy atomowej. Odróżnienie kierunku prawego od lewego uskutecznia się układami zgodnemi lub niezgodnemi z biegiem strzałki zegarka, przyczem miarodajny jest układ w *modelu* tetraedrycznym, przedstawiającym dany związek. Jeżeli np. pragniemy przedstawić układ „prawy“ kwasu mlecznego, to należy skonstruować model tetraedryczny, w którym układy H, OH, COOH postępować będą kolejno po so-

bie zgodnie z biegiem strzałki zegarka. Chcąc ten układ przedstawić w projekcji na płaszczyźnie, kładziemy tetraedr na płaszczyźnie papieru krawędzią, łączącą najlepiej dwa rodniki lub atomy o najniższej masie t. j. w danym przypadku H i OH, wówczas trzeci rodnik (COOH) znajduje się nad płaszczyzną papieru, a w projekcji umieszczamy go ponad linją łączącą tamte dwa:

$$\begin{array}{c} COOH \\ | \\ H-C-OH \end{array} \quad \text{prawy układ.}$$

W projekcji zatem kolejność H—OH—COOH będzie dla prawego układu niezgodna z biegiem strzałki zegarka, a dla lewego z nim zgodna.

W podobny sposób przedstawia się też węgle asymetryczne znajdujące się przy końcu łańcucha węglowego, umieszczając trzeci rodnik poniżej linji, łączącej dwa inne:

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ HO-C-H \\ | \\ COOH \end{array} \quad \text{prawy układ.}$$

Wreszcie uproszczono formułowanie jeszcze przez to, że znak węgla asymetrycznego się opuszcza, np.:

$$\begin{array}{c} COOH \\ | \\ H \text{———}\!\!+\!\!\text{———} OH. \\ | \end{array}$$

3. Kwas β-oksypropionowy (kw. 3-propanolowy, 3-etanolokarbonowy) albo etylenomleczny, otrzymuje się syntetycznie przez rozkład β-jodopropionowego kwasu wilgotnym tlenkiem srebrowym:

$$ICH_2 . CH_2 . COOH + AgOH = AgI + HO . CH_2 . CH_2 . COOH.$$

Równie łatwo powstaje przy pomocy następujących reakcyj:

$$\begin{array}{l} CH_2 . Cl\,^{1)} \\ | \\ CH_2 . OH \end{array} + KCN = KCl + \begin{array}{l} CH_2 . CN \\ | \\ CH_2 . OH \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} CH_2 . COOH \\ | \\ CH_2 . OH \end{array}.$$

Kwasu β-oksypropionowego nie otrzymano dotychczas w stanie krystalicznym. Pod wpływem wrzącego kwasu siarkowego traci cząsteczkę wody, dając kwas akrylowy:

---

[1]) Por. str. 83.

$$\begin{array}{l} CH_2-COOH \\ | \\ CH_2.OH \end{array} = H_2O + \begin{array}{l} CH-COOH \\ \| \\ CH_2 \end{array}$$

4. **Kwasy hydroksymasłowe (kw. butanolowe, propanolokarbonowe)** pochodzące od kwasu masłowego $CH_3 . CH_2 . CH_2 . COOH$ i izomasłowego

$$\begin{array}{l} CH_3 \diagdown \\ \quad\quad > CH . COOH \\ CH_3 \diagup \end{array}$$ przez podstawienie atomu wodoru przez grupę hydroksylową mogą na zasadzie teorji struktury występować w pięciu izomerycznych postaciach, z pośród których cztery istotnie poznano. Kwas normalny masłowy daje początek trzem kwasom, które zależnie od pozycji grupy hydroksylowej rozróżniamy jako α, β albo γ — hydroksymasłowe kwasy:

$CH_3 . CH_2 . \overset{*}{C}H . OH . COOH$	α-hydroksymasłowy kwas
$CH_3 . \overset{*}{C}H . OH . CH_2 . COOH$	β-hydroksymasłowy kwas
$CH_2 . OH . CH_2 . CH_2 . COOH$	γ-hydroksymasłowy kwas

Pierwszy z nich, podobnie jak drugi, zawierają węgle asymetryczne, powinny więc występować w dwóch odmianach optycznie czynnych. Istotnie udało się wniosek ten dla pierwszego eksperymentalnie potwierdzić.

Od izomasłowego kwasu wywodzą się dwa hydroksykwasy:

$$\begin{array}{l} CH_3 \diagdown \\ \quad\quad > C(OH) . COOH \\ CH_3 \diagup \end{array}$$ α-hydroksyizomasłowy kwas, zwany także kwasem acetonowym

i

$$\begin{array}{l} \quad\quad CH_3 \diagdown \\ \quad\quad\quad\quad > CH . COOH \\ CH_2(OH) \diagup \end{array}$$ β-hydroksyizomasłowy kwas.

Ostatniego jeszcze nie znamy. Kwas zaś acetonowy wyosobniono z moczu diabetyków.

Kwasy hydroksylowe wyższego rzędu, jako mniej zbadane i ważne, pomijamy.

c) Bezwodniki kwasów hydroksylowych.

Zgodnie z budową hydroksykwasów można się spodziewać istnienia szeregu bezwodników, o różnej budowie, zależnie od tego, czy

w wytwarzaniu się tych ciał biorą udział grupy hydroksylowe, czy karbonowe, czy wreszcie jedne i drugie. Z pośród hydroksykwasów szeregu α, najlepiej w tym kierunku badano kwas glikolowy. Otrzymano mianowicie ciała następujące:

1) $O\left\langle\begin{matrix}CH_2.COOH\\ CH_2.COOH\end{matrix}\right.$ t. zw. kwas dwuglikolowy, powstający przez wydzielenie cząsteczki wody z grup hydroksylowych dwu cząsteczek kwasu:

2) $O\left\langle\begin{matrix}CH_2.CO\\ CH_2.CO\end{matrix}\right\rangle O$ bezwodnik kwasu dwuglikolowego, powstający przez wydzielenie cząsteczki wody z obu grup karbonowych związku poprzedniego;

3) $\begin{matrix}HO.CH_2-CO\\ HOCO.CH_2\end{matrix}\Big\rangle O$ kwas glikoiloglikolowy, powstający w ten sposób, że grupa karbonowa jednej cząsteczki reaguje, wydzielając wodę z grupą hydroksylową drugiej cząsteczki;

4) $O\left\langle\begin{matrix}CH_2-CO\\ CO.CH_2\end{matrix}\right\rangle O$ glikolid, powstający z ciała poprzedniego przez dalsze odwodnienie. Glikolid można uważać za ester podwójny samego kwasu glikolowego. Właściwego bezwodnika kwasu glikolowego, odpowiadającego bezwodnikom jednozasadowych kwasów $\begin{matrix}OH.CH_2.CO\\ OH.CH_2.CO\end{matrix}\Big\rangle O$ dotychczas nie znamy. Na szczególną uwagę zasługują glikolid i bezwodniki podobne wyższych hydroksykwasów. Noszą one także nazwę laktydów, albowiem kwas mleczny szczególnie łatwo przemienia się w podobny bezwodnik $O\left\langle\begin{matrix}CH.(CH_3).CO\\ CO.CH.(CH_3)\end{matrix}\right\rangle O$.

Laktyd właściwy wytwarza się przy ogrzewaniu kwasu mlecznego w próżni. Jest ciałem dobrze się krystalizującem w chloroformie. β-Hydroksykwasy odwadniają się, jak już nadmieniono, w inny sposób; dają one t. zw. kwasy nienasycone, n. p.:

$$HO.CH_2.CH_2COOH = H_2O + CH_2:CH.COOH.$$

Wreszcie γ i δ-hydroksykwasy wytwarzają z nadzwyczajną łatwością proste cyklowe estry, przez współdziałanie grupy karbono-

wej i hydroksylowej tej samej cząsteczki kwasu. Estry te noszą nazwę γ lub δ-laktonów. W pierwszych mamy układ cyklowy złożony z czterech atomów węgla i jednego atomu tlenu, w drugich z pięciu atomów C i jednego O.

γ-Hydroksykwasy, względnie odnośne laktony, otrzymuje się według następujących reakcyj:

1) Przez redukcję γ-ketokarbonowych kwasów ortęcią sodową:

$$\underset{\text{kwas lewulinowy}}{CH_3.CO.CH_2.CH_2.COOH} + 2H = \underset{\text{kwas }\gamma\text{-hydroksywalerjanowy.}}{CH_3.CH.OH.CH_2.CH_2.COOH}$$

2) Z γ-chlorowcowych pochodnych kwasów tłuszczowych przez destylację, przyczem otrzymuje się wprost laktony:

$$Cl.CH_2.CH_2.CH_2.COOH \rightarrow \begin{array}{l} CH_2.CH_2.CH_2 \\ | \qquad\quad\;\; | \\ O\text{———}CO \end{array} + HCl.$$

γ- i δ-Laktony są najczęściej ciałami płynnemi, łatwo rozpuszczalnemi w wodzie, alkoholu, eterze. Wodne roztwory mają odczyn obojętny. Pod wpływem wody wrzącej przemieniają się częściowo w odpowiednie hydroksykwasy; rozwarcie pierścieni laktonowych odbywa się szczególnie łatwo pod wpływem wodzianów metali. Do najważniejszych laktonów zaliczamy:

$$\underset{\text{butyrolakton}}{\begin{array}{l} CH_2.CH_2.CH_2 \\ | \qquad\quad\;\; | \\ O\text{———}CO \end{array}},\quad \underset{\gamma\text{-walerolakton}}{\begin{array}{l} CH_3\text{—}CH\text{—}CH_2.CH_2 \\ \qquad\;\; | \qquad\quad\;\; | \\ \qquad\;\; O\text{———}CO \end{array}},\quad \underset{\delta\text{-walerolakton}}{\begin{array}{l} CH_2\text{—}CH_2\text{—}CH_2\text{—}CH_2 \\ | \qquad\qquad\qquad\quad\;\; | \\ O\text{—————}CO \end{array}}.$$

Według słownictwa „genewskiego“ tworzy się nazwy laktonów przez dodanie końcówki „olid“ do nazwy węglowodoru od którego pochodzą: Butyrolakton = butanolid, γ-walerolakton = 1,4 pentanolid i t. d

d) Inne pochodne hydroksykwasów.

Zaznaczono wyżej, że grupy hydroksylowe i karbonowe hydroksykwasów zachowują wobec całego szeregu reakcyj swą samodzielność. Grupa karbonowa może ulegać nietylko esteryfikacji, ale także głębszym przemianom. Hydroksykwasy mogą n. p. wytwarzać amidy kwasowe ogólnego wzoru $C_nH_{2n}\begin{cases} OH \\ CONH_2 \end{cases}$. Ciała te tworzą się albo przez działanie amonjaku na estry hydroksykwasów:

$$C_nH_{2n}\Big<\begin{array}{l}OH\\COOC_2H_5\end{array} + HNH_2 = C_2H_5OH + C_nH_{2n}\Big<\begin{array}{l}OH\\CONH_2\end{array}$$

albo przez działanie amonjaku na laktydy.

Do pochodnych hydroksykwasów można także zaliczyć t. zw. *cyjanohydryny* $C_nH_{2n}\Big<\begin{array}{l}OH\\CN\end{array}$, powstające przez działanie kwasu cyjanowodorowego na ketony albo aldehydy:

$$CH_3.C\Big<\begin{array}{l}O\\H\end{array} + \begin{array}{c}H\\|\\CN\end{array} = CH_3.CH\Big<\begin{array}{l}OH\\CN\end{array}.$$

W takiem oświetleniu cyjanohydryny są nitrylami hydroksykwasów i dają istotnie te ostatnie pod wpływem środków hydrolitycznych, jak n. p. kwasu chlorowodorowego:

$$CH_3.CH\Big<\begin{array}{l}OH\\CN\end{array} + \begin{array}{c}H_2O\\HOH\end{array} = NH_3 + CH_3.CH\Big<\begin{array}{l}OH\\COOH\end{array}.$$

e) Aldehydokwasy (kwasy alkanalokarbonowe).

Aldehydokwasami nazywają ciała, które dzięki obecności w ich cząsteczce jednocześnie grupy karbonowej i aldehydowej posiadają zarówno charakter kwasów, jak aldehydów. W zasadzie można aldehydokwasy uważać za produkty utleniania hydroksykwasów, mianowicie takich, które zawierają pierwszorzędną grupę alkoholową:

$$\begin{array}{l}CH_2.OH\\|\\COOH\end{array} + O = \begin{array}{l}CH\Big<\begin{array}{l}OH\\OH\end{array}\\|\\COOH\end{array} \rightarrow H_2O + \begin{array}{l}C\Big<\begin{array}{l}H\\O\end{array}\\|\\COOH\end{array}$$

Najlepiej znany jest kwas *glioksylowy*, zwany także *glioksalowym*, którego zachowanie się przemawia za tem, że należy do tych nielicznych związków, które zawierają dwie grupy hydroksylowe obok tego samego węgla. Możnaby więc ten związek nazwać także dwuhydroksyoctowym kwasem.

1. **Kwas glioksalowy** wytwarza się najłatwiej przy ogrzewaniu dwuchlorooctowego kwasu z wodą w temperaturze 230°.

$$\begin{array}{l}\mathrm{C}\!\left\langle\begin{array}{l}\mathrm{Cl}\\ \mathrm{Cl}\\ \mathrm{H}\end{array}\right.\\ |\\ \mathrm{COOH}\end{array} + 2\mathrm{HOH} = 2\mathrm{HCl} + \begin{array}{l}\mathrm{C}\!\left\langle\begin{array}{l}\mathrm{OH}\\ \mathrm{OH}\\ \mathrm{H}\end{array}\right.\\ |\\ \mathrm{COOH}\end{array}$$

Jest to gęsty płyn, rozpuszczalny łatwo w wodzie, który niekiedy krystalizuje się w rombowych pryzmach, których skład odpowiada wzorowi $C_2H_4O_4$.

f) Ketonokwasy (kwasy alkanonokarbonowe)

mogą być uważane za produkty utleniania alkoholokwasów, zawierających drugorzędną grupę alkoholową:

$$C_nH_{2n+1}.CH.OH.COOH + O = \begin{array}{l}C_nH_{2n+1}\,\mathrm{C}\!\left\langle\begin{array}{l}\mathrm{OH}\\ \mathrm{OH}\end{array}\right. \rightarrow\\ \qquad\qquad\quad |\\ \qquad\qquad \mathrm{COOH}\end{array}$$
$$\rightarrow H_2O + C_nH_{2n+1}.CO.COOH.$$

Zgodnie z powyższym wzorem kwasy ketonowe posiadają jednocześnie charakter kwasów i ketonów.

Zależnie od położenia grupy karbonilowej w cząsteczce rozróżniamy α, β, γ, δ i t. d. ketonokwasy. Nazwy zaś poszczególnych związków tej grupy wyprowadza się z nazw kwasów alifatycznych, uważając ketonokwasy za pochodne kwasów zwykłych, powstające przez podstawienie atomu wodoru przez rodnik acylowy:

$H.COOH$ kwas mrówkowy,

$CH_3.CO.COOH$ kwas acetylomrówkowy,

$CH_3.COOH$ kwas octowy,

$CH_3.CO.CH_2.COOH$ kwas acetylooctowy (acetooctowy) i t. d.

Według słownictwa „genewskiego“ tworzy się nazwy przez dodanie wyrazu „kwas“ do nazwy ketonu, którego produktem utlenienia mógłby być dany ketonokwas, np: $CH_3.CO.CH_2.COOH$ kw. 3-butanonowy.

α) Kwasy α-ketonowe

mogą być uważane za związki rodników kwasowych $C_nH_{2n+1}.CO$ z układem karbonowym, a zatem za pochodne kwasu mrówkowego w wyżej omówionem znaczeniu. Zgodnie z tem zapatrywaniem α-ketonokwasy powstają z cyjanków acylów pod wpływem kwasów:

$$C_nH_{2n+1}.CO.CN + \frac{HOH}{H_2O} = NH_3 + C_nH_{2n+1}.CO.COOH$$

Cyjanki zaś wspomniane wytwarzają się przy ogrzewaniu chlorków kwasowych z cyjankiem srebrowym:

$$C_nH_{2n+1}.COCl + AgCN = C_nH_{2n+1}.CO.CN + AgCl.$$

Najlepiej zbadanym kwasem α-ketonowym jest *kwas pyrogronowy*, czyli *acetylomrówkowy*. Otrzymano go po raz pierwszy przy destylacji kwasu winnego. Przejrzystą jest synteza tego kwasu z kwasu α-dwuchloropropionowego przez ogrzewanie z wodą:

$$CH_3.CCl_2.COOH + 2HOH = 2HCl + CH_3.C(HO)_2.COOH \rightarrow$$
$$\rightarrow H_2O + CH_3.CO.COOH.$$

Kwas pyrogronowy jest ciałem łatwo rozpuszczalnem w wodzie, alkoholu i eterze. Posiada zapach podobny do kwasu octowego. Przy ogrzewaniu z kwasem solnym do 100° rozkłada się, dając kwas pyrowinny, czyli metylobursztynowy:

$$\begin{array}{l} CH_3-CH-COOH \\ \qquad\quad | \\ \qquad\; CH_2-COOH. \end{array}$$

Kwas pyrogronowy redukuje roztwory amonjakalne soli srebrowych, wydzielając srebro metaliczne w postaci zwierciadła i ulegając rozkładowi na kwas octowy i bezwodnik węglowy. Wodór in statu nascendi przemiania go w kwas α-mleczny $CH_3.CH.OH.COOH$, obok tego wytwarza się kwas dwumetylogronowy. Jest ważnym produktem przeobrażania cukrów w ustrojach.

β) Kwasy β-ketonowe

są w stanie wolnym i w postaci soli ciałami bardzo mało trwałemi, rozkładają się bowiem na bezwodnik węglowy i odpowiednie ketony:

$$C_nH_{2n+1}.CO.CH_2.COOH = CO_2 + C_nH_{2n+1}.CO.CH_3.$$

Estry natomiast β-ketonowych kwasów są ciałami bardzo trwałemi, które w syntezach organicznych odegrały wybitną rolę.

1. Kwas acetylooctowy $CH_3.CO.CH_2.COOH$ może być otrzymany z swego estru etylowego, jeżeli ostatni zmydli się w temperaturze niskiej wodzianem potasowym. Jestto ciało oleiste, łatwo rozpuszczalne w wodzie, które przy ogrzewaniu rozkłada się na aceton i bezwodnik węglowy:

$$CH_3 . CO . CH_2 . COOH = CH_3 . CO . CH_3 + CO_2,$$

Szczególnie ważne są estry tego kwasu $CH_3 . CO . CH_2 . COOR$, które wytwarzają się z estrów kwasu octowego pod wpływem sodu metalicznego. Postępuje się w ten sposób, że w estrze etylowym kwasu octowego rozpuszcza się metaliczny sód i oddestylowuje nadmiar użytego estru. Po ochłodzeniu zawartość naczynia destylacyjnego zestala się; zawiera ona mieszaninę połączenia sodowego estru kwasu acetylooctowego i alkoholanu sodowego. Po dodaniu 50% kwasu octowego zbiera się wolny ester acetylooctowego kwasu na powierzchni wodnistego płynu, a po oddzieleniu tego ostatniego sączy się olej i frakcjonuje.

Mechanizm omówionej reakcji jest skomplikowany. Najlepiej tłumaczy się zapomocą równań następujących:

$$a)\ CH_3 . C\begin{matrix}\diagup OC_2H_5 \\ \diagdown O\end{matrix} + C_2H_5 . ONa = CH_3 . C\begin{matrix}\diagup OC_2H_5 \\ - OC_2H_5, \\ \diagdown ONa\end{matrix}$$

$$b)\ CH_3 . C\begin{matrix}\diagup OC_2H_5 \\ - OC_2H_5 \\ \diagdown ONa\end{matrix} + CH_3 . COOC_2H_5 =$$

$$= CH_3 . C(ONa) : CH . COOC_2H_5 + 2 C_2H_5 . OH,$$

$$c)\ CH_3 . C(ONa) : CH . COOC_2H_5 + CH_3 . COOH =$$

$$= CH_3 . COONa + CH_3 . CO . CH_2 . COOC_2H_5$$

Według powyższych równań przyjmuje się, iż ester acetylooctowego kwasu może wytwarzać sól sodową, której konstytucja nie stoi w bezpośrednim stosunku do konstytucji wolnego estru:

$CH_3 . C(ONa) : CH . COOC_2H_5$ sól sodowa,

$CH_3 . CO . CH_2 . COOC_2H_5$ wolny ester.

Pogląd ten jest istotnie prawdopodobny, albowiem ester kwasu acetylooctowego należy do t. zw. związków tautomerycznych albo desmotropowych, które mogą reagować w myśl dwu wzorów konstytucyjnych. (Porównaj rozdział o glikozie).

Mianowicie rozróżniamy wzór t. zw. *enolowy*:

$CH_3 . C(OH) : CH . COOC_2H_5$ i *ketonowy*:

$CH_3 . CO . CH_2 . COOC_2H_5$

i przypuszczamy, że ester ten jest mieszaniną ciała enolowego i ketonowego.

Sód związku $CH_3 . C(ONa) = CH . COOC_2H_5$ może ulegać substytucji przez alkile, przyczem jednocześnie zachodzi przemiana śródcząsteczkowa, dająca początek wyższym homologom estru acetylooctowego:

$$CH_3 . C(ONa) : CH . COOC_2H_5 + ICH_3 =$$
$$= NaI + CH_3 . CO . \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}} . COOC_2H_5.$$

W związkach ogólnego wzoru $CH_3 . CO . \underset{C_nH_{2n+1}}{\underset{|}{CH}} . COOC_2H_5$ wodór układu $\underset{C_nH_{2n+1}}{\underset{|}{CH}}$ może ulec ponownej substytucji przez atom sodu, a powstające połączenie, traktowane jodkami alkilów, prowadzi do dwualkilowych estrów acetylooctowego kwasu:

$$CH_3 . CO . \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}} . COOC_2H_5 + Na = H + CH_3 . CO . \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CNa}} . COOC_2H_5$$

$$CH_3 . CO . \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CNa}} . COOC_2H_5 + ICH_3 = INa + CH_3 . CO . \overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}}} . COOC_2H_5$$

Z pośród reakcyj estrów kwasów β-ketonowych na uwagę zasługują następujące:

1) Pod wpływem rozcieńczonych roztworów wodnych lub alkoholowych wodzianów alkaljów lub baru ulegają rozkładowi, dając ketony:

$$C_nH_{2n+1} . \underset{\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{\displaystyle CO}}}{\underset{|}{CH}} . COOC_2H_5 + 2KOH = C_nH_{2n+1} . CH_2 . CO . CH_3 + CO_3K_2 + C_2H_5OH$$

$$\left.\begin{array}{l} C_nH_{2n+1} \\ C_nH_{2n+1} \end{array}\right> \underset{\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{\displaystyle CO}}}{\underset{|}{C}} . COOC_2H_5 + 2KOH = \left.\begin{array}{l} C_nH_{2n+1} \\ C_nH_{2n+1} \end{array}\right> CH . COCH_3 = CO_3K_2 + C_2H_5OH.$$

Obok tego rozkładu zauważyć można inny, który zachodzi w stopniu większym przy użyciu stężonego roztworu wodzianu potasowego:

$$C_nH_{2n+1}.\underset{\underset{\displaystyle CH_3}{|}}{\underset{\displaystyle CO}{\underset{|}{CH}}}.COOC_2H_5 + 2KOH = C_nH_{2n+1}.CH_2.COOK + CH_3.COOK + C_2H_5OH$$

$$\begin{matrix} C_nH_{2n+1} \\ C_nH_{2n+1} \end{matrix} \!\!>\! C.COOC_2H_5 + 2KOH = \begin{matrix} CO \\ CH_3 \end{matrix} = \begin{matrix} C_nH_{2n+1} \\ C_nH_{2n+1} \end{matrix} \!\!>\! CH.COOK + CH_3.COOK + C_2H_5.OH$$

2) Pod wpływem wodoru in statu nascendi estry kwasów β-ketonowych przemieniają się w odpowiednie β-hydroksykwasy:

$$CH_3.CO.CH_2.COOC_2H_5 + 2H + H_2O = \\ = CH_3.CH(OH).CH_2.COOH + C_2H_5OH$$

3) Pod wpływem amonjaku wytwarzają się imidy:

$$CH_3.CO.CH_2.COOC_2H_4 + H_2NH = \\ = H_2O + CH_3.\underset{\underset{\displaystyle NH}{\|}}{C}.CH_2.COOC_2H_5$$

Podobnie zachodzi reakcja z pierwszorzędnemi aminami, hydrazynami i hydroksylaminem.

γ) Kwasy γ-ketonowe.

Kwasy ketonowe szeregu γ różnią się od poprzednich tem, że wydzielają przy ogrzewaniu wodę zamiast bezwodnika węglowego, i przemieniając się w nienasycone γ-laktony. Pod wpływem środków redukcyjnych dają γ-hydroksykwasy, a z bezwodnikiem octowym charakterystyczne, dobrze się krystalizujące związki acetylowe.

1. Kwas lewulinowy. Najlepiej zbadanym γ-ketonowym kwasem jest *lewulinowy*, czyli *β-acetylopropionowy*, który wytwarza się przy gotowaniu cukrów $C_6H_{12}O_6$. szczególnie zaś łatwo lewulozy, z rozcieńczonemi kwasami, solnym lub siarkowym. Syntetycznie można to ciało otrzymać z estru acetylooctowego kwasu, wykonywując następujące przemiany:

$$CH_3 . CO . \underset{\displaystyle COOC_2H_5}{CHNa} + Cl . CH_2 . COOC_2H_5 =$$

$$= CH_3 . CO . \underset{\displaystyle COOC_2H_5}{CH}-CH_2 . COOC_2H_5 + NaCl$$

$$CH_3 . CO . \underset{\displaystyle COOC_2H_5}{CH}-CH_2 . COOC_2H_5 + 2H_2O \underset{\text{(zmydlenie)}}{=}$$

$$= CH_3 . CO . CH_2 . CH_2 . COOH + 2C_2H_5OH + CO_2$$

Kwas lewulinowy rozpuszcza się łatwo w wodzie, alkoholu i eterze. Pod wpływem energicznych środków odtleniających (ogrzewanie z HI i fosforem w temp. 150—200°) kwas lewulinowy przemienia się w n-walerjanowy.

4) Chlorowcowe produkty substytucji kwasów tłuszczowych.

W syntezach niektórych ciał omówionych poprzednio posługiwaliśmy się chlorowcowemi produktami substytucji kwasów tłuszczowych, zawierających w cząsteczce atom chlorowca, obok układu karbonowego, a więc dwusubstytuowanemi pochodnemi węglowodorów alifatycznych ogólnego wzoru $C_nH_{2n}XCOOH$, gdzie X może oznaczać Cl, Br, I, F.

Kwasy tego rodzaju można otrzymać zapomocą kilku metod. Najprostsza polega na bezpośredniem działaniu chlorowca na kwas. Reakcję przyśpiesza światło słoneczne, albo obecność ciał działających katalitycznie, jak siarki lub fosforu, a specjalnie w przypadku chlorowania — jodu. Energiczniej aniżeli na kwasy działają chlorowce na chlorki kwasowe $C_nH_{2n+1} . COCl$ lub bromki, a nawet na bezwodniki:

$$C_nH_{2n+1} . CO . Cl + Cl_2 = HCl + C_nH_{2n} . Cl . COCl.$$

Przez następcze działanie wody otrzymuje się same kwasy:

$$C_nH_{2n} . Cl . COCl + HOH = HCl + C_nH_{2n} . Cl . COOH.$$

Inna metoda, w zastosowaniu nawet ogólniejsza niż poprzednia, polega na addycyjnem działaniu chlorowcowodorów na nienasycone kwasy, n. p.:

$$\underset{\text{kwas akrylowy}}{CH_2 : CH . COOH} + HCl = \underset{\text{kwas β-chloropropionowy}}{CH_2 . Cl . CH_2 . COOH}$$

Biorąc w powyższej reakcji zamiast chlorowodoru, bromowodór lub jodowodór, otrzymuje się β-bromo- lub jodopropionowy kwas. Wreszcie z dobrym skutkiem stosuje się działanie chlorowcowodorów na hydroksykwasy w temperaturach wyższych. Zamiast chlorowcowodorów stosować można też PCl_5 n. p.:

$$CH_2.OH.CH_2.COOH + HCl = CH_2.Cl.CH_2.COOH + H_2O$$

$$CH_3.CH.OH.COOH + 2PCl_5 =$$
$$= CH_3.CH.Cl.CO.Cl + 2POCl_3 + 2HCl.$$

Chlorowcowe pochodne kwasów tłuszczowych są naogól silniejszemi kwasami, aniżeli ciała, z których powstały, to znaczy, że równocząsteczkowe roztwory n. p. kwasu jednochlorooctowego

$$CH_2.Cl.COOH$$

i octowego nie zawierają jednakowej ilości jonów. Pierwszy roztwór zawierać ich będzie więcej i dlatego jest lepszym przewodnikiem elektryczności, aniżeli drugi.

Grupa karbonowa tych ciał oczywiście zachowuje charakterystyczne własności. Wodór jej lub grupa hydroksylowa ulegają podobnym podstawieniom, jak kwasów zwykłych,

Formalnie rzecz biorąc, najprostszym kwasem tego szeregu byłby związek budowy Cl.COOH, zwany też niekiedy kwasem chloromrówkowym. Ogólne jednak zachowanie się jego przemawia za tem, że należy go uważać raczej za chlorek kwasu węglowego:

$$CO\langle{}^{OH}_{OH} \rightarrow CO\langle{}^{Cl}_{OH}$$

z tego powodu omawiamy go w grupie pochodnych kwasu węglowego.

1. **Kwas chlorooctowy** $CH_2.Cl.COOH$ jest ciałem topniejącem w temp. 62° i wrzącem w 185°—187°. Fabrykuje się obecnie na wielką skalę, gdyż służy do syntezy indygotyny.

2. **Kwas bromooctowy** $CH_2.Br.COOH$ topnieje w 50°, wre w 208°.

3. **Kwas jodooctowy** $CH_2.I.COOH$ otrzymuje się z poprzedniego przez działanie jodku potasowego. Punkt topl. 84°.

Nie tylko jeden atom wodoru rodników alkilowych kwasów tłuszczowych może zresztą ulegać substytucji przez chlorowce; po-

znano kwasy, które zawierają dwa, trzy lub więcej atomów chlorowca. Kwasy *dwuchlorooctowy* i *trójchlorooctowy* są ich przykładem. Wytwarzają się one w warunkach, które atak chlorowca na kwas potęgują, a przedewszystkiem w obecności światła słonecznego. Kwas trójchlorooctowy można otrzymać przez utlenienie *chloralu*, czyli trójchloroaldehydu octowego $CCl_3 . CHO$. Chloral zaś występuje, jak widzieliśmy, wśród produktów chlorowania alkoholu. Zachodzące przy fabrykacji chloralu przemiany badał głównie Fritsch. Według tego badacza alkohol etylowy pod wpływem chloru daje najprzód jednochloroalkohol etylowy, który pod wpływem wytworzonego jednocześnie chlorowodoru przemienia się z współdziałaniem alkoholu prawdopodobnie w t. zw. alkoholan aldehydowy i acetal:

$$CH_3 . CH_2 . OH + Cl_2 = HCl + CH_3 . CH . Cl . OH \rightarrow$$

$$\rightarrow CH_3 . CH\begin{cases} OC_2H_5 \\ OH \end{cases} \rightarrow CH_3 . CH\begin{cases} OC_2H_5 \\ OC_2H_5 \end{cases}$$

Acetal ów ulega dalszemu chlorowaniu w grupie metylowej, wytwarzając dwuchloroacetal $CHCl_2 . CH\begin{cases} OC_2H_5 \\ OC_2H_5 \end{cases}$; chlorowodór wytwarza z niego t. zw. trójchloroeter $CHCl_2 . CH\begin{cases} OC_2H_5 \\ Cl \end{cases}$, przemieniający się pod wpływem wody w alkoholan dwuchloroaldehydowy $CHCl_2 . CH\begin{cases} OC_2H_5 \\ OH \end{cases}$. Ten wreszcie ulega dalszemu chlorowaniu i rozszczepieniu przez działanie wody:

$$CCl_3 . CH\begin{cases} OC_2H_5 \\ OH \end{cases} + HOH =$$

$$= HOC_2H_5 + CCl_3 . CH\begin{cases} OH \\ OH \end{cases} \rightarrow CCl_3 . CHO + H_2O.$$

4. **Chloral** jest płynem bezbarwnym o zapachu ostrym, wrzącym w temp. 97°. Przechowywany przez czas dłuższy ulega przemianie w polimer stały. Z wodą chloral się łączy, wytwarzając połączenie krystaliczne o składzie $CCl_3 . CHO + H_2O$. Przyjmują, że

związek ten ma budowę $CCl_3 . CH \langle {}^{OH}_{OH}$, czyli że jest przedstawicielem ciał rzadkich, zawierających dwie grupy hydroksylowe w związku z tym samym atomem węgla.

5. Kwas trójchlorooctowy, powstający przy utlenianiu chloralu, otrzymano też bezpośrednio z pierwiastków w sposób następujący. Czterochlorek węgla, poddany działaniu wyższych temperatur, daje czterochloroetylen, który w obecności światła słonecznego daje z chlorem i wodą kwas trójchlorooctowy:

$$CCl_4 \rightarrow \begin{matrix} CCl_2 \\ \| \\ CCl_2 \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} COOH \\ \\ CCl_3 \end{matrix}$$

Synteza ta ma znaczenie historyczne, gdyż oznacza jednocześnie pierwszą syntezę kwasu organicznego. Kwas trójchlorooctowy przemieniono bowiem przez działanie wodoru in statu nascendi w kwas octowy.

Kwas trójchlorooctowy jest jeszcze silniejszym kwasem, niż dwuchlorooctowy. Wogóle zauważono, że w miarę wprowadzania coraz większej ilości atomów chlorowców do cząsteczki kwasów organicznych, zdolność ich do odszczepiania atomu wodoru w postaci jonowej się wzmaga. Chlorowcowe pochodne innych kwasów tłuszczowych nie mają większego znaczenia, dlatego je pomijamy.

5) Aminokwasy (Kwasy aminoalkanokarbonowe $C_nH_{2n} \langle {}^{COOH}_{NH_2}$)

Jeżeli atom wodoru grupy alkilowej kwasów $C_nH_{2n+1} . COOH$ ulegnie podstawieniu przez grupę aminową, wówczas powstają t. zw. aminokwasy. Związki te zachowują się po części jak kwasy, po części jak zasady. Można je uważać nietylko jako dwusubstytuowane pochodne węglowodorów, ale także jako pochodne amonjaku, w których jeden atom wodoru podstawiono przez rodnik $C_nH_{2n} . COOH$

$$C \begin{matrix} COOH \\ H \\ H \\ NH_2 \end{matrix} \quad \text{albo} \quad N \begin{matrix} CH_2 . COOH \\ H \\ H \end{matrix}$$

Aminokwasy są izomeryczne z amidami hydroksykwasów

budowy $C_nH_{2n}\begin{matrix}\diagup CO.NH_2\\ \diagdown OH\end{matrix}$. Różnią się od ostatnich większą trwałością w stosunku do wodzianów alkalicznych, które rozkładają amidy kwasowe hydroksykwasów, wytwarzając amonjak:

$$C_nH_{2n}\begin{matrix}\diagup CO.NH_2\\ \diagdown OH\end{matrix} + KOH = NH_3 + C_nH_{2n}\begin{matrix}\diagup COOK\\ \diagdown OH\end{matrix}.$$

Z aminokwasów natomiast amonjaku tak łatwo odszczepić nie można.

Aminokwasy otrzymuje się sztucznie zapomocą metod podobnych do tych, które stosuje się przy syntetyzowaniu t. zw. amonjaków organicznych, mianowicie przez ogrzewanie chlorowcowych pochodnych kwasów z amonjakiem, n. p.:

$$Cl.CH_2.COOH + HNH_2 = HCl + NH_2.CH_2.COOH.$$

Wytworzony kwas amino-octowy reagować może w dalszym ciągu z jedną lub dwiema cząsteczkami jednochlorooctowego kwasu, dając kwas dwuglikoloamidowy lub trójglikoloamidowy:

$$N\begin{matrix}\diagup CH_2.COOH\\ -H\\ \diagdown H\end{matrix} + Cl.CH_2.COOH = N\begin{matrix}\diagup CH_2.COOH\\ -CH_2.COOH\\ \diagdown H\end{matrix} + HCl$$

$$N\begin{matrix}\diagup CH_2.COOH\\ -CH_2.COOH\\ \diagdown H\end{matrix} + Cl.CH_2.COOH = N\begin{matrix}\diagup CH_2.COOH\\ -CH_2.COOH\\ \diagdown CH_2.COOH\end{matrix} + HCl$$

Inna metoda polega na przemianie cyjanohydrynów naprzód w nitryle kwasów aminowych, które po zmydleniu dają same kwasy:

$$CH_3.C\begin{matrix}\diagup O\\ \diagdown H\end{matrix} + \begin{matrix}H\\ |\\ CN\end{matrix} = CH_3.C\begin{matrix}\diagup OH\\ -CN\\ \diagdown H\end{matrix}; + NH_3 = H_2O + CH_3.C\begin{matrix}\diagup NH_2\\ -CN\\ \diagdown H\end{matrix}$$

$$CH_3.C\begin{matrix}\diagup NH_2\\ -CN\\ \diagdown H\end{matrix} + \begin{matrix}HOH\\ \\ H_2O\end{matrix} = NH_3 + CH_3.C\begin{matrix}\diagup NH_2\\ -COOH.\\ \diagdown H\end{matrix}$$

Aminokwasy otrzymuje się także przy rozkładzie ciał białkowych pod wpływem środków hydrolitycznych.

Są to ciała o smaku naogół słodkawym, łatwo rozpuszczalne w wodzie, bardzo trudno rozpuszczalne w alkoholu i eterze. Roz-

różniamy α, β, γ i t. d. aminokwasy; z pośród nich najważniejsze są pierwsze, które zawierając węgiel asymetryczny:

$$\begin{array}{c} \phantom{C_nH_{2n+1} .\ } H \\ \phantom{C_nH_{2n+1} .\ } | \\ C_nH_{2n+1} .\ C - NH_2 \\ \phantom{C_nH_{2n+1} .\ } | \\ \phantom{C_nH_{2n+1} .\ } COOH \end{array}$$

skręcają płaszczyznę polaryzowanego światła. Zgodnie z ich konstytucją posiadają charakter jednocześnie kwaśny i zasadowy, aczkolwiek same posiadają najczęściej odczyn obojętny, gdyż układ karbonowy zobojętnia się niejako przez układ aminowy, dając może cyklowe sole amonowe:

$$CH_3 . CH \begin{matrix} \diagup COO \\ \quad\quad \diagup \\ \diagdown NH_3 \end{matrix}$$

Z tlenkami metali aminokwasy dają prawdziwe sole:

$$C_nH_{2n+1} . CH . NH_2 . COOMe,$$

a z kwasami mineralnemi sole amonowe:

$$C_nH_{2n+1} . CH \begin{matrix} \diagup COOH \\ \diagdown NH_3 . Cl \end{matrix} .$$

Wodory grupy aminowej mogą podstawiać się przez rodniki złożone, jak alkile lub acyle:

$$C_nH_{2n+1} . CH \begin{matrix} \diagup COOH \\ \diagdown NH . CH_3 \end{matrix} , \quad C_nH_{2n+1} . CH \begin{matrix} \diagup COOH \\ \diagdown NH . COCH_3 \end{matrix} .$$

Z drugiej strony wodór i grupa hydroksylowa układu karbonowego może ulegać substytucjom w dokładnie taki sam sposób, jak w grupach karbonowych wogóle. Estry aminokwasów są, jak można się było spodziewać, silniejszemi zasadami, aniżeli wolne aminokwasy.

Pod wpływem kwasu azotawego aminokwasy dają hydroksykwasy:

$$\begin{array}{l} NH_2 \\ | \\ CH_3 . CH . COOH + ONOH = H_2O + N_2 + CH_3 . \overset{\overset{\displaystyle OH}{|}}{CH} . COOH \end{array}$$

W niektórych przypadkach zdołano przytem wyosobnić produkty przejściowe, t. zw. związki dwuazowe, o których będzie mowa niżej.

α-Aminokwasy odznaczają się tem, że łatwo wytwarzają cyklowe podwójne amidy kwasowe, przy powstawaniu których udział biorą dwie cząsteczki aminokwasu:

$$\begin{array}{l} NH_2.CH_2.COOH \\ COOH.CH_2.NH_2 \end{array} = 2H_2O + NH\langle\begin{array}{l} CH_2.CO \\ CO.CH_2 \end{array}\rangle NH$$

γ- i δ-Aminokwasy mogą się odwadniać w sposób analogiczny jak γ- i δ-hydroksykwasy, a powstające ciała zowią laktamami.

$$\begin{array}{l} CH_2-CO.OH \\ | \\ CH_2-CH_2.NH_2 \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} CH_2-CO \\ | \\ CH_2-CH_2 \end{array}\rangle NH + H_2O.$$

γ-butyrolaktam.

1. Glikokol, kwas aminooctowy lub aminoetanowy, otrzymany według wyżej opisanych metod, przedstawia ciało krystaliczne, dość łatwo rozpuszczalne w wodzie. Z chlorkiem żelazowym daje zabarwienie czerwone. Charakterystyczna jest sól miedziowa składu $(C_2H_4NO_2)_2Cu + H_2O$.

2. Metyloglikokol czyli *sarkozyna* $\begin{array}{l} COOH \\ | \\ CH_2.NH.CH_3 \end{array}$ powstaje przy ogrzewaniu chlorooctowego kwasu z metyloaminem:

$$\begin{array}{l} Cl \\ | \\ CH_2.COOH \end{array} + NH_2CH_3 = HCl + \begin{array}{l} NH.CH_3 \\ | \\ CH_2.COOH \end{array}.$$

Jest produktem rozkładu kreatyniny, wyosobnionej z ekstraktu mięsnego, powstaje także przy rozkładzie kofeiny pod wpływem wodzianu barowego.

3. Trójmetyloglikokol albo *betaina* powstaje przy ogrzewaniu kwasu jednochlorooctowego z trójmetylaminem, w postaci chlorowodorku:

$$Cl.CH_2.COOH + N(CH_3)_3 = \begin{array}{l} (CH_3)_3N-CH_2.COOH \\ \quad\quad\;\; | \\ \quad\quad\;\; Cl \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} CH_2-CO \\ |\quad\quad\;\; | \\ CH_3-N-\!-O \\ \diagup\diagdown \\ CH_3\;\; CH_3 \end{array}$$

który pod wpływem wodzianów alkaljów daje wolną betainę.

Betaina stoi w bliskim stosunku do *neuryny* i *choliny*, ciał spotykanych nader często w organach zwierząt i roślin. Cholina należy do zasad czwartorzędnych, można ją otrzymać sztucznie działaniem trójmetyloaminu na wodny stężony roztwór tlenku etylenu, który można uważać za bezwodnik glikolu:

$$\left.\begin{array}{l} CH_2 \\ \mid \\ CH_2 \end{array}\right> O + H_2O + N(CH_3)_3 = \begin{array}{l} CH_2 . OH \\ \mid \\ CH_2 . N(CH_3)_3 . \\ \qquad\quad \mid \\ \qquad\quad OH \end{array}$$

Cholina daje przy utlenianiu betainę; utlenianie powoduje przemiany układu pierwszorzędnego alkoholowego naprzód w aldehydowy, przyczem powstaje *muskaryna*:

$$\begin{array}{l} CH\left< \begin{array}{l} OH \\ OH \end{array} \right. \\ \mid \\ CH_2 . N(CH_3)_3 \\ \qquad\quad \mid \\ \qquad\quad OH \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} C \begin{array}{l} \diagup\!\!\!\diagup O \\ \diagdown H \end{array} \\ \mid \\ CH_2 . N(CH_3)_3 \\ \qquad\quad \mid \\ \qquad\quad OH \end{array} + H_2O,$$

a potem w układ karbonowy, wreszcie zachodzi odwodnienie:

$$\begin{array}{ll} COOH & OH \\ \mid & \mid \\ CH_2 . & N(CH_3)_3 \end{array} = H_2O + \begin{array}{ll} CO & -O \\ \mid & \mid \\ CH_2 & -N(CH_3)_3 \end{array} .$$

Pod wpływem wodzianu barowego cholina traci cząsteczkę wody, dając *neurynę*:

$$\begin{array}{l} CH_2 . OH \\ \mid \\ CH_2 . N(CH_3)_3 \\ \qquad\quad \mid \\ \qquad\quad OH \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} CH_2 \\ \parallel \\ CH - N(CH_3)_3, \\ \qquad\quad \mid \\ \qquad\quad OH \end{array}$$

wytwarzającą się przy gniciu substancji mózgowej.

Betainę wyosobniono z melasy buraków cukrowych.

4. Ester glikokolu $\begin{array}{l} CH_2 . COOC_2H_5 \\ \mid \\ NH_2 \end{array}$ powstaje w postaci chlorowodorku $HCl . NH_2 . CH_2 . COOC_2H_5$ przy traktowaniu roztworu glikokolu w alkoholu chlorowodorem. Jest to płyn o zapachu kakao, chlorowodorek zaś krystalizuje się w bezbarwnych igłach.

Szczególnie interesujące jest zachowanie się tego estru do kwasu

azotawego, powstaje przytem mianowicie ciało zwane *estrem kwasu dwuazooctowego*. Najlepiej ciało to się otrzymuje przez działanie azotynu potasowego na chlorowodorek estru glikokolu:

$$HCl(NH_2)CH_2 . COOC_2H_5 + NO_2H =$$
$$= HCl + 2H_2O + N_2 . CH . COOC_2H_5.$$

Sposób powstawania tego ciała przypomina metodę otrzymywania dwuazozwiązków t. zw. szeregu aromatycznego. Konstytucyjnie zachodzi jednak ważna różnica; w dwuazozwiązkach aromatycznych t. zw. grupa dwuazowa — N : N — połączona jest z dwoma różnemi atomami, podczas gdy w estrze kwasu dwuazooctowego i podobnych pochodnych wyższych aminokwasów układ N:N przyczepiony jest do tego samego atomu węgla:

$$\begin{array}{l} N \\ \| \rangle CH . COOC_2H_5. \\ N \end{array}$$

Ester kwasu dwuazooctowego jest płynem żółtym, o zapachu charakterystycznym, destylujący się w parze wodnej. Pod wpływem stężonego kwasu siarkowego wybucha gwałtownie. Na uderzenia lub wstrząśnienia nie jest wrażliwy. Pod wpływem stężonego wodzianu sodowego ulega szczególnej przemianie; powstaje mianowicie kwas bisdwuazooctowy:

$$\begin{array}{l} COOH—CH—N = N \\ \qquad\quad\; | \qquad\;\; | \\ \qquad\quad N = N—CH—COOH \end{array}$$

który pod wpływem kwasu solnego daje *dwuamid* czyli *hydrazyn*:

$$C(COOH)_2N_4H_2 + 4 H_2O = 2 C_2O_4H_2 + 2 N_2H_4.$$

W związku z dwuazooctowym kwasem wspomnimy jeszcze o *dwuazometanie*, związku zbudowanym analogicznie: $\begin{array}{l} N \\ \| \rangle CH_2, \\ N \end{array}$ który otrzymano z pochodnej kwasu węglowego, zwanej nitrozometylouretanem. Ciało to ulega pod wpływem wodzianu potasowego rozkładowi na sól potasową metylodwuazową, która tracąc cząsteczkę KOH, przeobraża się w dwuazometan:

$$\begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ CH_3N—NO \end{array} \rightarrow CH_3 . N : N—OK \rightarrow KOH + \begin{array}{l} N \\ \| \rangle CH_2. \\ N \end{array}$$

Dwuazometan jest gazem żółtym, bez zapachu, silnie trującym. Bywa stosowany jako środek metylujący, gdyż łatwo reaguje z wszelkiemi układami hydroksylowemi w myśl równania:

$$R—OH + N_2CH_2 = N_2 + R—OCH_3.$$

5. **Alanina,** czyli α-amino-propionowy kwas, otrzymuje się przy ogrzewaniu α-chloropropionowego kwasu z amonjakiem:

$$CH_3 . CH . Cl . COOH + HNH_2 = HCl + CH_3 . CH . NH_2 . COOH.$$

Alanina należy do t. zw. związków optycznie czynnych, skręcających płaszczyznę polaryzowanego światła. Istnieje w dwóch odmianach: prawoskrętnej i lewoskrętnej, oprócz t. zw. racemicznej, będącej mieszaniną równych ilości tamtych. Alanina jest częścią składową ciał białkowych.

6. **Leucyna** czyli α-amino-β-izopropylo-propionowy kwas

$$\begin{matrix} CH_3 \diagdown \\ CH_3 \diagup \end{matrix} CH . CH_2 . CH(NH_2) . COOH \text{ i}$$

7. **Izoleucyna** czyli α-amino-β-metylo-β-etylo-propionowy kwas:

$$\begin{matrix} CH_3 \diagdown \\ CH_3 . CH_2 \diagup \end{matrix} CH—\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}}—COOH$$

odgrywają również ważną rolę jako składniki ciał białkowych. Na uwagę zasługuje fakt, że izoleucyna poddana fermentacji w obecności cukru trzcinowego przemienia się w alkohol amylowy:

$$\begin{matrix} CH_3 \diagdown \\ C_2H_5 \diagup \end{matrix} CH . CH(NH_2) . COOH + H_2O =$$

$$= \begin{matrix} CH_3 \diagdown \\ C_2H_5 \diagup \end{matrix} CH . CH_2 . OH + CO_2 + NH_3$$

8. **Tauryna** $\begin{matrix} CH_2—NH_2 \\ | \\ CH_2 . SO_2 . OH \end{matrix}$ kwas aminoetylosulfonowy może też być zaliczony do grupy aminokwasów, a różni się od poprzednio wspomnianych tem, że zawiera zamiast grupy karbonowej — sulfonową.

Tauryna jest produktem rozkładu jednego z kwasów żółcio-

wych, kwasu taurocholowego. Sztucznie można ją otrzymać przez ogrzewanie z amonjakiem kwasu chloroetylosulfonowego $Cl.CH_2.CH_2.SO_2.OH$. Krystalizuje się w pryzmach o p. t. 240°.

6. Alkanodwuaminy $C_nH_{2n}\langle{NH_2 \atop NH_2}$.

Do dwusubstytuowanych pochodnych węglowodorów granicznych należy też zaliczyć dwuaminy, ciała które powstają przez podstawienie dwóch atomów wodoru przez dwie grupy aminowe. Niektóre dwuaminy noszą nazwę alkaloidów trupich; wytwarzają się w zwłokach na skutek rozkładu pewnych aminokwasów, wchodzących w skład ciał białkowych.

1. **Dwuaminoetan** (etylenodwuamin) $C_2H_4(NH_2)_2$ tworzy się przy ogrzewaniu dwubromometanu symetrycznego z amonjakiem:

$$\begin{array}{l} CH_2.Br \\ | \\ CH_2.Br \end{array} + \begin{array}{l} HNH_2 \\ \\ HNH_2 \end{array} = 2HBr + \begin{array}{l} CH_2-NH_2 \\ | \\ CH_2-NH_2 \end{array}.$$

Kryształki topniejące w 8°; z wodą się łączą dając krystaliczny wodzian o p. t. 10°.

2. **Dwuaminobutan** (czterometylenodwuamin)

$$NH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.NH_2$$

nosi też nazwę putrescyny. Tworzy się przy rozkładzie składnika ciał białkowych zwanego ornityną. Sztucznie wytwarza się najlepiej przez redukcję cyjanku etylenowego:

$$CN.CH_2.CH_2.CN + 8H = NH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.NH_2$$

Kryształki topniejące w temp. 27°.

3. **Dwuaminopentan** (pięciometylenodwuamin)

$$NH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.NH_2,$$

zwany kadaweryną, wytwarza się przy gnilnym rozkładzie lizyny, otrzymanej przy hydrolizie ciał białkowych. Sztucznie można go otrzymać przez redukcję cyjanku trójmetylenu $CN.CH_2.CH_2.CH_2.CN$, albo ogrzewając dwuchloropentan $Cl.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.Cl$ z amonjakiem.

7. Kwasy alkanodwukarbonowe $C_nH_{2n}\left\langle\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}\right.$.

Kwasy dwukarbonowe organiczne można uważać za dwusubstytuowane pochodne węglowodorów granicznych, powstające przez podstawienie dwóch atomów wodoru przez grupy karbonowe. Obecność dwu takich grup powoduje dwuzasadowy charakter tych ciał, albowiem każda z nich może odszczepić atom wodoru w postaci jonu.

Metody syntetycznego otrzymywania tych ciał potwierdzają powyższy pogląd na ich konstytucję.

Najprostsza metoda polega na utlenianiu dwuwartościowych alkoholów podwójnie pierwszorzędnych:

$$\begin{matrix}CH_2OH\\|\\CH_2OH\end{matrix} + 4O = \begin{matrix}COOH\\|\\COOH\end{matrix} + 2H_2O.$$

Inna, niemniej powszechna metoda, polega na zmydlaniu dwucyjanków, które z kolei wytwarzają się przy współdziałaniu dwuchlorków i cyjanku srebrowego. Podstawienie obu atomów chloru przez grupy cyjanowe udaje się atoli tylko wówczas, gdy przyczepione są do dwu różnych atomów węgla:

$$\begin{matrix}CH_2.Cl\\|\\CH_2.Cl\end{matrix} + 2AgCN = \begin{matrix}CH_2.CN\\|\\CH_2.CN\end{matrix}$$

$$\begin{matrix}CH_2.CN\\|\\CH_2.CN\end{matrix} + 4H_2O = \begin{matrix}CH_2.COOH\\|\\CH_2.COOH\end{matrix} + 2NH_3.$$

Metoda do poprzedniej bardzo podobna polega na zmydlaniu pochodnych cyjanowych jednozasadowych kwasów, które otrzymuje się łatwo z pochodnych chlorowcowych:

$$CH_2\left\langle\begin{matrix}COOH\\Cl\end{matrix}\right. + AgCN = AgCl + CH_2\left\langle\begin{matrix}COOH\\CN\end{matrix}\right.$$

$$CH_2\left\langle\begin{matrix}COOH\\CN\end{matrix}\right. + 2H_2O = NH_3 + CH_2\left\langle\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}\right..$$

1. Kwas szczawiowy albo dwukwas etanowy znajduje się w wielu roślinach, a także w organizmach zwierzęcych. Na wielką skalę otrzymuje się go przez stopienie opiłek drzewnych z wodzia-

nem potasowym w temp. 200°—220°. Otrzymany stop ekstrahuje się wodą, strąca przez dodanie wodzianu wapnia trudno rozpuszczalny szczawian wapniowy, który wreszcie rozkłada się kwasem siarkowym. Syntetycznie można kwas szczawiowy otrzymać albo przez utlenianie glikolu, albo przez szybkie ogrzewanie mrówczanu sodowego do temp. 440°, przyczem wydziela się wodór:

$$\begin{array}{l} H\,.\,COONa \\ H\,.\,COONa \end{array} = \begin{array}{l} COONa \\ | \\ COONa \end{array} + H_2.$$

Bardzo interesująca jest jeszcze metoda następująca: t. zw. dwucyjan daje przy ogrzewaniu z słabym kwasem solnym kwas szczawiowy według równania:

$$\begin{array}{l} CN \\ | \\ CN \end{array} + 4HOH = \begin{array}{l} COOH \\ | \\ COOH \end{array} + 2NH_3;$$

dwucyjan wobec tego należy uważać za nitryl kwasu szczawiowego.

Kwas szczawiowy krystalizuje się z dwiema cząsteczkami wody, które można wydzielić przy ogrzewaniu, nie powodując jednocześnie rozkładu kwasu. Przy silnem ogrzewaniu następuje rozkład na CO_2, CO i H_2O. Taki sam rozkład powoduje kwas siarkowy w temperaturze wyższej (metoda otrzymywania CO). Kwas szczawiowy bardzo łatwo ulega utlenianiu:

$$C_2H_2O_4 + O = 2CO_2 + H_2O.$$

Sole, t. zw. szczawiany, mają skład $(COO)_2\,Me'_2$ lub $(COO)_2\,Me''$. Tylko potasowcowe sole są w wodzie rozpuszczalne. Istnieją oczywiście także sole kwaśne $\begin{array}{l} COOH \\ | \\ COOMe \end{array}$, a oprócz tego kombinacje jednej cząsteczki takich soli z jedną kwasu szczawiowego, zwane czworoszczawianami, n. p. $KHC_2O_4\,.\,H_2C_2O_4\,.\,2H_2O$.

Obie grupy karbonowe kwasu szczawiowego mogą ulec esteryfikacji. Estry metylowy i etylowy wytwarza się wprost przez destylowanie kwasu szczawiowego bezwodnego z odpowiednim alkoholem. Ester dwumetylowy jest ciałem krystalicznem, etylowy zaś płynem.

Znane są także kwaśne estry COOH . COOR.

Grupy hydroksylowe kwasu szczawiowego mogą być podsta-

wione kolejno przez grupy aminowe, przyczem otrzymuje się odpowiednie amidy. Jeżeli podstawieniu ulegnie tylko jedna grupa hydroksylowa, wówczas powstający związek ma jeszcze charakter kwasowy i nosi dlatego nazwę *kwasu oksaminowego:* $COOH.CONH_2$. Sól amonowa tego kwasu wytwarza się przy ogrzewaniu szczawianu amonu:

$$\begin{matrix} COONH_4 \\ | \\ COONH_4 \end{matrix} = H_2O + \begin{matrix} CO.NH_2 \\ | \\ COONH_4 \end{matrix}.$$

Ester etylowy kwasu oksaminowego, t. zw. *oksametan*, powstaje przy działaniu suchego amonjaku na ester etylowy kwasu szczawiowego:

$$\begin{matrix} COOC_2H_5 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{matrix} + NH_3 = HOC_2H_5 + \begin{matrix} CONH_2 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{matrix}.$$

Podwójny amid kwasu szczawiowego nosi nazwę *oksamidu*. To ciało otrzymuje się przy działaniu wodnego roztworu amonjaku na ester kwasu szczawiowego:

$$\begin{matrix} COOC_2H_5 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{matrix} + 2NH_3 = 2HOC_2H_5 + \begin{matrix} CONH_2 \\ | \\ CONH_2 \end{matrix}.$$

Na uwagę zasługuje też wytwarzanie się oksamidu z kwasu pruskiego pod wpływem wody utlenionej:

$$2CNH + H_2O_2 = C_2O_2N_2H_4.$$

2. Kwas malonowy jest wyższym homologiem kwasu szczawiowego: $COOH.CH_2.COOH$. Po raz pierwszy otrzymano go (Dessaignes) przy utlenieniu kwasu jabłkowego. Syntetycznie można otrzymać kwas malonowy na zasadzie przemian następujących:

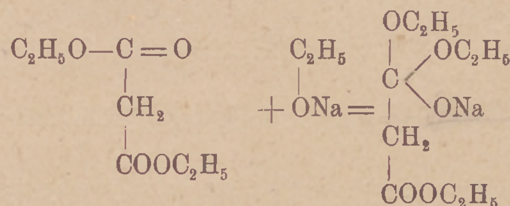
1. $$\begin{matrix} CH_2-COOH \\ | \\ Cl \end{matrix} + AgCN = AgCl + \begin{matrix} CH_2.COOH \\ | \\ CN \end{matrix}$$

2. $$\begin{matrix} CH_2.COOH \\ | \\ CN \end{matrix} + 2H_2O = NH_3 + \begin{matrix} CH_2.COOH \\ | \\ COOH \end{matrix}.$$

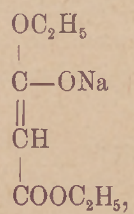
Kwas malonowy rozpuszcza się łatwo w wodzie i alkoholu. Pod wpływem wyższych temperatur ulega rozkładowi na bezwodnik węglowy i kwas octowy:

$$\begin{array}{l} CH_2\,.\,COOH \\ | \\ COOH \end{array} = CO_2 + CH_3\,.\,COOH.$$

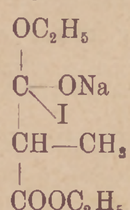
Szczególnie ważne są estry kwasu malonowego, wytwarzające się zresztą łatwo przez działanie chlorowodoru na alkoholowe roztwory kwasu; służą one do otrzymywania wyższych homologów dwuzasadowych kwasów. Stosowana w tym celu reakcja polega w pierwszym rzędzie na działaniu alkoholanu sodowego na ester podwójny kwasu malonowego:



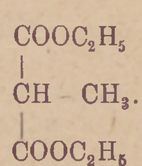
przyczem wytwarza się przez addycję ciało, które odszczepiając alkohol etylowy daje nowy t. zw. nienasycony związek budowy:



ten zaś reagując z jodkiem metylu, daje:



przeobrażający się wreszcie, z wydzieleniem jodku sodowego, w ester kwasu metylomalonowego:



3. **Kwas bursztynowy**, zwany także *etylenobursztynowym*, jest trzecim członem homologicznego szeregu dwuzasadowych kwasów. W stanie gotowym znajduje się w bursztynie, w niektórych węglach brunatnych, w olejach terpentynowych. Na uwagę zasługuje okoliczność, że przy fermentacji alkoholowej glikozy stale wytwarzają się małe ilości kwasu bursztynowego.

Najcharakterystyczniejsza synteza kwasu bursztynowego polega na przemianach następujących:

$$\begin{array}{l} CH_2.OH \\ | \\ CH_3 \end{array} \rightarrow H_2O + \begin{array}{c} CH_2 \\ \| \\ CH_2 \\ \text{etylen} \end{array} ;\ Br_2 \rightarrow \begin{array}{l} CH_2.Br \\ | \\ CH_2.Br \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} CH_2.CN \\ | \\ CH_2.CN \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} CH_2.COOH \\ | \\ CH_2.COOH \end{array}.$$

Kwas bursztynowy krystalizuje się w jednoskośnych pryzmach lub tafelkach.

Sole kwasu bursztynowego, t. zw. bursztyniany zasadowe żelaza, odgrywają rolę w chemji analitycznej.

Na szczególną uwagę zasługuje łatwość, z jaką kwas bursztynowy wytwarza bezwodnik. Oddzielenie wody uskutecznia się albo przez ogrzewanie samego kwasu do temperatur wyższych, albo też przez ogrzewanie ze środkami odwadniającemi, jak chlorek acetylu, bezwodnik octowy i t. d.

$$\begin{array}{l} CH_2.COOH \\ | \\ CH_2.COOH \end{array} = H_2O + \begin{array}{l} CH_2-CO \\ | \\ CH_2-CO \end{array} \!\!>\! O.$$

Bezwodnik krystalizować można w chloroformie. Ogrzewany z alkoholami wytwarza estry kwasu bursztynowego, a pod wpływem amonjaku przemienia się w imid, zwany *sukcynoimidem*:

$$\begin{array}{l} CH_2.CO \\ | \\ CH_2.CO \end{array} \!\!>\! O + H_2NH = H_2O + \begin{array}{l} CH_2.CO \\ | \\ CH_2.CO \end{array} \!\!>\! NH,$$

który ma charakter kwasu, albowiem wodór grupy iminowej może ulec podstawieniu przez metale, dając ciała zachowujące się na podobieństwo soli.

Pod wpływem alkaljów sukcynoimid daje amid kwasu bursztynowego:

$$\begin{array}{l} CH_2.CO \\ | \\ CH_2.CO \end{array} \!\!>\! NH + \begin{array}{c} H \\ | \\ OH \end{array} = \begin{array}{l} CH_2.CONH_2 \\ | \\ CH_2.COOH \end{array}$$

4. **Kwas izobursztynowy** czyli *etylidenobursztynowy*

$$CH_3.CH.(COOH)_2.$$

Związek ten może być uważany za kwas metylomalonowy. Syntetycznie otrzymuje się z α-chloropropionowego kwasu:

$$CH_3.CH.Cl.COOH \rightarrow CH_3.CH\begin{array}{l}\diagup CN\\ \diagdown COOH\end{array} \rightarrow CH_3.CH\begin{array}{l}\diagup COOH\\ \diagdown COOH\end{array}.$$

5. **Kwas glutarowy** $CH_2\begin{array}{l}\diagup CH_2.COOH\\ \diagdown CH_2.COOH\end{array}$ otrzymuje się sztucznie z bromku trójmetylenu:

$$Br.CH_2CH_2.CH_2.Br + 2AgCN = 2AgBr + CN.(CH_2)_3.CN.$$

Powstający dwucyjanek zmydla się następnie w zwykły sposób kwasem solnym lub wodzianem potasowym. Kwas glutarowy krystalizuje się w jednoskośnych tafelkach. Przy szybkiem ogrzewaniu destyluje się bez rozkładu w temperaturze 303°, przy powolnem zaś ogrzewaniu w temp. 250° traci cząsteczkę wody i przemienia się w bezwodnik:

$$CH_2\begin{array}{l}\diagup CH_2.CO\diagdown\\ \diagdown CH_2.CO\diagup\end{array}O.$$

Z pośród innych lepiej znanych dwuzasadowych kwasów nadmieniamy kwas *adipinowy* $COOH(CH_2)_4COOH$ i *pimelinowy*

$$COOH.(CH_2)_5.COOH.$$

8. Trójwartościowe alkohole $C_nH_{2n-1}(OH)_3$. (Alkanotriole).

Substytucja trzech atomów wodoru w węglowodorach przez układy hydroksylowe prowadzi do trójwartościowych alkoholów. Ze względu jednak na szczególny wpływ, jaki wywiera obecność grup wodorotlenowych na trwałość cząsteczek, nie wszystkie teoretycznie możliwe kombinacje istnieją w rzeczywistości. Do trwałych związków trójhydroksylowych należą w pierwszym rzędzie takie, których grupy hydroksylowe przyczepione są w każdym przypadku do innego atomu węgla. Najprostszym przedstawicielem takiej grupy ciał jest trójwartościowy alkohol, zawierający jednakową ilość grup

hydroksylowych i atomów węgla, mianowicie trójhydroksypropan budowy następującej:

$$\begin{array}{l} CH_2 . OH \\ \vert \\ CH . OH . \\ \vert \\ CH_2 . OH \end{array}$$

Produkty utlenienia tego rodzaju ciał, jak łatwo można zrozumieć. przedstawiają wielkie bogactwo form. Wyżej wymieniony trójhydroksypropan czyli gliceryna, zawierając dwa pierwszorzędne układy alkoholowe i jeden drugorzędny, dać może następujące pochodne, jako następstwo procesów utlenienia:

$$\begin{array}{lcl} CHO & & COOH \\ \vert & & \vert \\ CH . OH & \rightarrow & CH . OH \\ \vert & & \vert \\ CH_2 . OH & & CH_2 . OH \end{array}$$

aldehyd glicerynowy — kwas glicerynowy

$$\begin{array}{lcl} CH_2 . OH & & COOH \\ \vert & & \vert \\ CO & \rightarrow & CO \\ \vert & & \vert \\ CH_2 . OH & & CH_2 . OH \end{array}$$

dwuhydroksyaceton — kwas hydroksypyrogronowy

$$\begin{array}{lclclcl} CH_2 . OH & & COOH & & COOH & & COOH \\ \vert & & \vert & & \vert & & \vert \\ CH . OH & \rightarrow & CH . OH & \rightarrow & CH . OH & \rightarrow & C(OH)_2 . \\ \vert & & \vert & & \vert & & \vert \\ CH_2 . OH & & CHO & & COOH & & COOH \end{array}$$

półaldehyd kwasu tartronowego — kwas tartronowy — kwas mezoksalowy

Oprócz powyższych ciał, niezupełnie zresztą dokładnie zbadanych, możliwe są jeszcze związki następujące:

$$\begin{array}{llll} CHO & CHO & COOH & CHO \\ \vert & \vert & \vert & \vert \\ CO & CH . OH & CH . OH & CO \\ \vert & \vert & \vert & \vert \\ CH_2 . OH & CHO & CHO & CHO \end{array}$$

których dotychczas jednak otrzymać nie zdołano.

Grupy hydroksylowe trójwartościowych alkoholów dają zresztą wszystkie reakcje, charakterystyczne dla układów wodorotlenowych. Między innemi mogą być esteryfikowane, dając estry należące do następujących trzech typów:

$$C_nH_{2n-1}.\begin{array}{l} OH \\ OH \\ OCO.C_nH_{2n+1} \end{array} \quad , \quad C_nH_{2n-1}.\begin{array}{l} OH \\ OCO.C_nH_{2n+1}, \\ OCO.C_nH_{2n+1} \end{array}$$

$$C_nH_{2n-1}.\begin{array}{l} O.COC_nH_{2n+1} \\ O.COC_nH_{2n+1}. \\ O.COC_nH_{2n+1} \end{array}$$

1. Gliceryna, propantriol $CH_2.OH.CH.OH.CH_2.OH$, jest najdawniej znanym i najlepiej zbadanym trójwartościowym alkoholem. Jest ważnym składnikiem tłuszczów zwierzęcych i roślinnych, a także t. zw. lecytanów, które w fizjologji odgrywają pierwszorzędną rolę. Kompletną syntezę gliceryny zawdzięczamy Friedlowi i Silvie (1872). Punktem wyjścia jest aceton, wytwarzający się, jak wiadomo, łatwo z kwasu octowego. Pod wpływem środków redukujących aceton przemienia się w alkohol drugorzędny $\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH.OH, \\ | \\ CH_3 \end{array}$ który pod wpływem środków odwadniających traci cząsteczkę wody, przemieniając się w węglowodór t. zw. nienasycony, propylen. Propylen, jak wszystkie węglowodory nienasycone, łatwo reaguje z chlorem, przyłączając cząsteczkę chloru i dając dwuchloropropan, który z kolei poddany chlorowaniu, wytwarza trójchloropropan:

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH \\ \| \\ CH_2 \end{array} + \begin{array}{c} \\ \\ Cl \\ | \\ Cl \end{array} = \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH.Cl \\ | \\ CH_2.Cl \end{array}; + Cl_2 = HCl + \begin{array}{c} CH_2.Cl \\ | \\ CH.Cl. \\ | \\ CH_2.Cl \end{array}$$

Trójchloropropan wreszcie daje pod wpływem wodzianu potasowego glicerynę:

$$\begin{array}{c} CH_2.Cl \\ | \\ CH.Cl \\ | \\ CH_2.Cl \end{array} + 3KOH = 3HCl + \begin{array}{c} CH_2.OH \\ | \\ CH.OH. \\ | \\ CH_2.OH \end{array}$$

Na wielką skalę otrzymuje się glicerynę przy zmydlaniu tłuszczów, które są estrami wyższych kwasów tłuszczowych gliceryny:

$$\begin{array}{llll} CH_2 . O . CO . C_nH_{2n+1} & & & CH_2 . OH \\ | & & & | \\ CH \; . O . CO . C_nH_{2n+1} & + 3KOH = & 3C_nH_{2n+1} . COOK + & CH . OH . \\ | & & & | \\ CH_2 . O . CO . C_nH_{2n+1} & & & CH_2 . OH \end{array}$$

Zmydlanie owo uskutecznia się albo zapomocą wodzianu potasowego lub sodowego, albo zapomocą przegrzanej pary wodnej, albo wreszcie pod wpływem enzymu zwanego *lipazą*. Pierwszy sposób praktykuje się w fabrykach mydła, gdzie głównym produktem, mydłem, są sole potasowe lub sodowe wyższych kwasów tłuszczowych. Z mieszaniny tych związków, gliceryny i wody, mydła „wysala“ się przez dodanie soli kuchennej, skutkiem czego zbierają się na powierzchni płynu, gliceryna zaś pozostaje w roztworze. Wyosobnia się ją przez destylację w próżni.

Rozkład tłuszczów parą wodną przegrzaną daje obok gliceryny wolne kwasy tłuszczowe, które służą do fabrykacji świec stearynowych.

W pewnych warunkach otrzymuje się przy fermentacji glikozy glicerynę w znaczniejszych ilościach. Tym sposobem można to ciało wytwarzać fabrycznie, zwłaszcza gdy nie ma się do dyspozycji tłuszczów (por. rozdział o fermentacji glikozy).

Gliceryna jest płynem bezbarwnym, oleistym, o smaku słodkim. W temp. poniżej 0° zestala się na masę przejrzystą, krystaliczną, która topnieje w temp. 17°. Punkt wrzenia 290°. W wodzie i alkoholu rozpuszcza się bardzo łatwo, trudno w eterze. Z tlenkami metali wytwarza związki podobne do alkoholanów.

Pod wpływem środków odwadniających, jak stężony kwas siarkowy, pięciotlenek fosforu i t. p. gliceryna rozkłada się na wodę i akroleinę:

$$\begin{array}{lllllll} CH_2 . OH & & CH . OH & & CHO & & CHO \\ | & & \| & & | & & | \\ CH . OH & \rightarrow & CH & \rightarrow & CH_2 & \rightarrow & CH . \\ | & & | & & | & & \| \\ CH_2 . OH & & CH_2 . OH & & CH_2 . OH & & CH_2 \end{array}$$

Ta sama przemiana zachodzi częściowo przy destylacji gliceryny pod zwykłem ciśnieniem.

Słabe środki utleniające, jak rozwodniony kwas azotowy, przemieniają glicerynę w kwas glicerynowy i tartronowy:

$$\begin{array}{lclcl} CH_2.OH & & COOH & & COOH \\ | & & | & & | \\ CH.OH & \rightarrow & CH.OH & \rightarrow & CH.OH. \\ | & & | & & | \\ CH_2.OH & & CH_2.OH & & COOH \\ & & \text{kwas glicerynowy} & & \text{kwas tartronowy} \end{array}$$

Silniejsze utlenianie powoduje powstanie kwasu szczawiowego, glicerynowego i glioksalowego.

Pod wpływem utleniającego działania bromu na glicerynę powstaje t. zw. gliceroza. mieszanina aldehydu glicerynowego i dwuhydroksyacetonu. Ten ostatni ilościowo znacznie przeważa:

$$\begin{array}{lcl} CHO & & CH_2.OH \\ | & & | \\ CH_2.OH & & CO \\ | & & | \\ CH_2.OH & & CH_2.OH \\ \text{aldehyd glicerynowy} & & \text{dwuhydroksyaceton} \end{array}$$

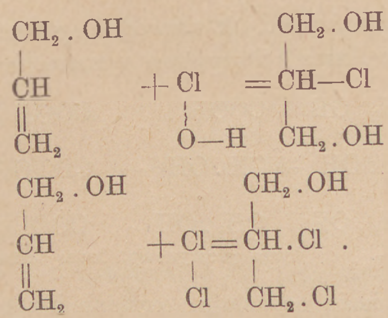
Glicerynę stosuje się do przygotowywania rozlicznych leków i do różnych celów przemysłowych, głównie zaś do fabrykacji nitrogliceryny.

2. Estry gliceryny kwasów nieorganicznych. Estry kwasów chlorowcowodorowych gliceryny noszą nazwę chlorowcohydrynów. Teorja struktury przewiduje możliwość istnienia dwóch izomerycznych jednochlorowcohydrynów i dwu dwuchlorowcohydrynów:

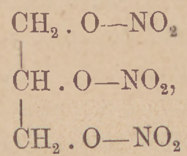
$$\begin{array}{llll} CH_2.Cl & CH_2.OH & CH_2.Cl & CH_2.Cl \\ | & | & | & | \\ CH.OH & CH.Cl & CH.OH & CH.Cl. \\ | & | & | & | \\ CH_2.OH & CH_2.OH & CH_2.Cl & CH_2.OH \\ \alpha\text{-chlorohydryn} & \beta\text{-chlorohydryn} & \alpha\text{-dwuchlorohydryn} & \beta\text{-dwuchlorohydryn} \end{array}$$

Trójchlorowcohydryny są oczywiście identyczne z symetrycznymi trójchlorowcopropanami,

Związki szeregu α wytwarzają się przy bezpośredniem działaniu kwasów chlorowcowodorowych na glicerynę. Związki natomiast β powstają, gdy kwasy podchlorowcowe lub chlorowce wolne zetkną się z alkoholem akrylowym:

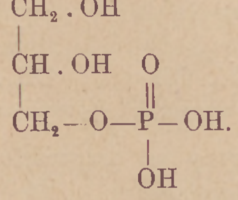


Szczególnie ważny jest ester azotowy gliceryny, t. zw. *nitrogliceryna*



wytwarzający się z gliceryny pod wpływem mieszaniny kwasu azotowego i siarkowego. Ten ostatni ma za zadanie wiązanie wody, wytwarzającej się podczas nitracji. Nitrogliceryna jest olejem bezbarwnym o ciężarze wł. 1·6, zestalającym się w temp. —20°, wrzącym w 160° przy ciśnieniu 15 mm, trudno rozpuszczalnym w alkoholu etylowym, łatwo w eterze i alkoholu metylowym. Szybkiego ogrzewania nie znosi, gdyż eksploduje; ten sam skutek ma uderzenie. Mieszaniny nitrogliceryny z opiłkami drzewnemi lub z krzemianami noszą nazwę *dynamitów*.

Fizjologicznie ważny jest ester fosforowy gliceryny, t. zw. *kwas glicerynofosforowy*, budowy



Kwas glicerynofosforowy wchodzi w skład lecytanów, z których może być wydzielony przez hydrolityczne działanie wodzianu barowego; jako uboczne produkty rozkładu otrzymuje się przytem kwasy tłuszczowe i cholinę. Naturalny w ten sposób otrzymany

kwas glicerynofosforowy jest związkiem optycznie czynnym i na tej zasadzie nadaje się mu powyższy wzór niesymetryczny, nie zaś symetryczny:

$$\begin{array}{llll} CH_2.OH & & & OH \\ | & & & | \\ CH & -O- & P & =O, \\ | & & & | \\ CH_2.OH & & & OH \end{array}$$

albowiem tylko w pierwszym mamy węgiel asymetryczny. Sztucznie otrzymuje się pewien kwas glicerynofosforowy przez ogrzewanie gliceryny z kwasem metafosforowym. Stosunek tego ciała do kwasu naturalnego jest niewyjaśniony.

3. Estry kwasów organicznych. Z kwasami organicznemi gliceryna również wytwarza estry, które z wielu względów zasługują na szczególną uwagę i noszą nazwę glicerydów.

Estry kwasu mrówkowego są mało zbadane. Monoformin

$$\begin{array}{l} CH_2.O.CO.H \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH_2.OH \end{array}$$

powstaje przy ogrzewaniu α-jednochlorohydrynu z solą sodową kwasu mrówkowego:

$$\begin{array}{lllll} CH_2.Cl & & NaO.CO.H & & NaCl & & CH_2-O-CO.H \\ | & & & & & & | \\ CHOH & + & & = & & + & CHOH. \\ | & & & & & & | \\ CH_2OH & & & & & & CH_2OH \end{array}$$

Ten sam związek powstaje obok dwuforminu przy ogrzewaniu kwasu szczawiowego z gliceryną.

Estry kwasu octowego powstają przy ogrzewaniu gliceryny z kwasem octowym i noszą nazwę acetynów.

Jednoacetyn:

$CH_2.OH.CH.OH.CH_2.O.COCH_3$ p. wrzenia 131°

Dwuacetyn:

$CH_2.OH.CH.O.COCH_3.CH_2.O.COCH_3$ „ „ 175°

Trójacetyn:

$CH_2.O.COCH_3.CH.O.COCH_3.CH_2.O.COCH_3$ „ „ 258°

4. **Glicerydy wyższych kwasów tłuszczowych** są ciałami fizjologicznie i technicznie bardzo ważnemi; trójglicerydy stanowią bowiem tłuszcze. Trójglicerydy wyższych kwasów mogą być otrzymywane sztucznie przez ogrzewanie gliceryny z kwasami, albo lepiej przez kombinowanie symetrycznego trójbromopropanu z solami srebrowemi kwasów tłuszczowych:

$$\begin{array}{l} CH_2 . Br \\ | \\ CH . Br \\ | \\ CH_2 . Br \end{array} + 3\,AgOCOC_nH_{2n+1} = 3AgBr + \begin{array}{l} CH_2 . O . CO . C_nH_{2n+1} \\ | \\ CH . O . CO . C_nH_{2n+1} \\ | \\ CH_2 . O . CO . C_nH_{2n+1} \end{array} .$$

Do ważniejszych trójglicerydów należą: *mirystyna*, czyli ester mirystynowy gliceryny $C_3H_5(OC_{14}H_{27}O)_3$, składnik orzechów *Myrystica surinamensis*; *stearyna* $C_3H_5(OC_{18}H_{35}O)_3$ główny składnik tłuszczów o wysokim punkcie topl.; *oleina* $C_3H_5(O . C_{18}H_{33}O)_3$ znajduje się w tłuszczach płynnych. Pod wpływem jonów wodoru lub hydroksylowych tłuszcze czyli trójglicerydy ulegają rozkładowi na glicerynę i wolne kwasy tłuszczowe (patrz str. 122). Mechanizm procesu zmydlenia nie jest jeszcze dostatecznie wyjaśniony. Niektóre fakty przemawiają za tem, że odszczepieniu ulegą naprzód jedna cząsteczka kwasu organicznego z wytworzeniem dwuglicerydu, który z kolei zmydla się dalej, dając jednogliceryd, a ten wreszcie glicerynę. Inne spostrzeżenia zdają się udowadniać, że rozkład odbywa się odrazu tak, iż już w pierwszem stadjum reakcji wytwarza się wolna gliceryna.

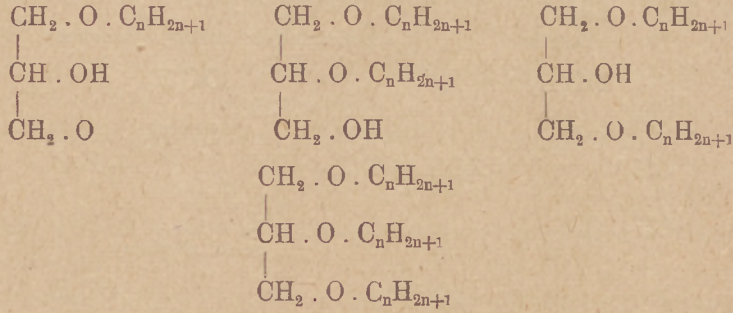
5. **Lecytany** są ciałami spokrewnionemi z tłuszczami. Można je uważać za dwuglicerydy, których grupa hydroksylowa uległa zesteryfikowaniu przez kwas fosforowy, który z kolei stoi w związku z choliną:

$$\begin{array}{l} CH_2 . O . CO . C_nH_{2n+1} \\ | \\ CH . O . CO . C_nH_{2n+1} \\ | \\ CH_2-O-\underset{\underset{O}{\|}}{P}\begin{array}{l} -O . CH_2 . CH_2-\underset{\underset{OH}{|}}{N}(CH_3)_3 . \\ \diagdown OH \end{array} \end{array}$$

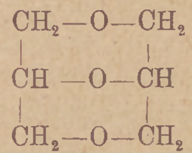
Kwasem tłuszczowym w powyższej kombinacji jest najczęściej kwas stearynowy, palmitynowy lub oleinowy. Najpospoliciej spotyka się lecytany, które jednocześnie zawierają reszty dwu różnych

kwasów. Lecytany są ważnemi składnikami substancji mózgowej, nerwów, ciałek czerwonych krwi i t. p.

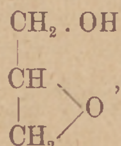
6. Etery gliceryny. Rozróżniamy zwykłe etery gliceryny, w których alkile zajmują miejsce atomów wodoru hydroksylów:

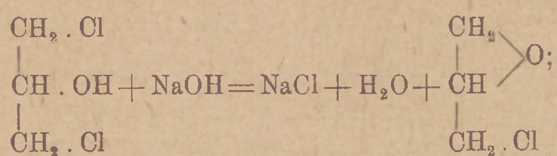


i etery cyklowe, n. p. *eter glicerynowy*



i

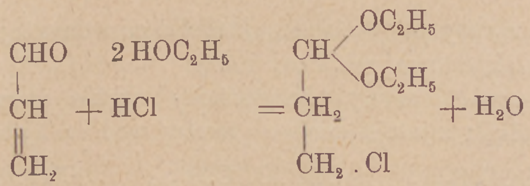
glicyd , którego ester chlorowodorowy powstaje łatwo przez działanie wodzianu potasowego na dwuchlorohydryn:



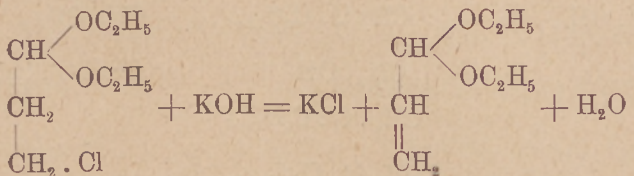
ester ten nosi nazwę *epichlorohydrynu.*

9. Produkty utlenienia gliceryny.

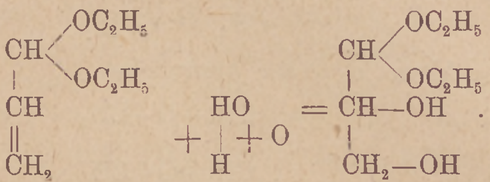
1. Aldehyd glicerynowy. $CH_2.OH.CH.OH.CHO$ jest przedstawicielem dwuhydroksyaldehydów wogóle. Otrzymuje się pośrednią drogą przez zmydlenie glicerynoacetalu, powstającego przez utlenienie acetalu akroleinowego. Ten ostatni zaś otrzymuje się drogą następujących przemian:



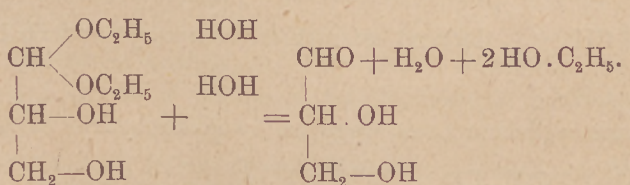
akroleina — acetal aldehydu chloropropionowego



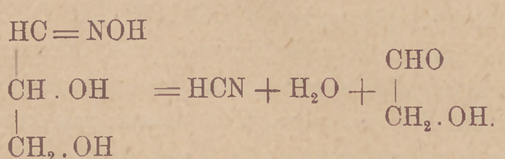
acetal akroleiny



Wytworzony acetal aldehydu glicerynowego daje przy zmydleniu zapomocą rozcieńczonego kwasu siarkowego aldehyd glicerynowy, obok alkoholu:



Aldehyd glicerynowy rozpuszcza się bardzo nieznacznie w eterze i alkoholu, ma smak słodki i redukuje roztwory soli miedziowych w temperaturze zwykłej. Aldehyd glicerynowy można uważać, jak zobaczymy, za prototyp cukrów. Interesujące jest zachowanie się oksymu tego aldehydu przy ogrzewaniu z alkaljami. W tych warunkach powstaje mianowicie, obok wody i kwasu pruskiego, aldehyd glikolowy:



2. Dwuhydroksyaceton, *keton glicerynowy*

$$CH_2.OH.CO.CH_2.OH$$

powstaje obok aldehydu glicerynowego przy utlenieniu gliceryny zapomocą bromu, kwasu azotowego lub wody utlenionej. Mieszanina ta nosi nazwę glicerozy; pod wpływem wodzianu sodowego gliceroza ulega polimeryzacji, dając t. zw. nieczynną α-akrozę, ciało w dość bliskim do glikozy stojące stosunku.

3. Kwas glicerynowy czyli *dwuhydroksypropionowy*

$$CH_2.OH.CH.OH.COOH$$

powstaje przy utlenianiu gliceryny kwasem azotowym w obecności minji (Pb_3O_4).

Kwas glicerynowy jest przedstawicielem dwuhydroksykwasów, które stoją w takim samym stosunku do trójwartościowych alkoholów, jak kwasy szeregu kwasów mlecznych do glikolów.

Kwas glicerynowy sztucznie otrzymany z gliceryny przez utlenianie jest związkiem optycznie biernym, pomimo iż wzór jego konstytucyjny podobnie jak aldehydu glicerynowego zawiera węgiel asymetryczny. Trzeba więc przyjąć, iż produkt ten jest ciałem t. zw. racemicznem Pogląd ten popiera fakt, że sól amonowa kwasu glicerynowego ulega pod wpływem *Penicillium glaucum* przemianie w lewoskrętny kwas glicerynowy, czyli, że pleśń rozkłada i zużywa dla swoich celów życiowych prawoskrętną komponentę racemicznego kwasu. Inny organizm, *Bacillus ethaceticus*, wytwarza natomiast odmianę prawoskrętną, czyli zużywa komponentę lewoskrętną.

4. Kwas tartronowy czyli *hydroksymalonowy*

$$COOH.CH.OH.COOH,$$

powstaje przy utlenianiu gliceryny nadmanganianem potasowym. Lepiej otrzymać go można z kwasu chloromalonowego przez działanie wodorotlenku srebrowego:

$$\begin{array}{l} COOH \\ | \\ CH.Cl \\ | \\ COOH \end{array} + AgOH = \begin{array}{l} COOH \\ | \\ CH.OH \\ | \\ COOH \end{array} + AgCl.$$

Kwas tartronowy jest przedstawicielem hydroksylowanych dwuzasadowych kwasów, do których zaliczyć należy kwas jabłkowy, związek z wielu względów bardzo ważny.

Chemja homologów gliceryny wzoruje się na chemji tej ostatniej.

10. Hydroksy- i aminodwukarbonowe kwasy.

Wyższemi homologami kwasu tartronowego, omówionego wśród produktów utlenienia gliceryny są:

a. Kwasy jabłkowe

zwane także kwasami hydroksy-etyleno-bursztynowemi, dwukwasami butanolowemi albo hydroksydwukarbonowemi etanu

$$\begin{array}{c} H \\ | \\ HO-C-COOH, \\ | \\ CH_2-COOH \end{array}$$

zawierające atom węgla asymetryczny i mogące skutkiem tego występować w trzech odmianach: prawoskrętnej, lewoskrętnej i racemicznej. Kwas jabłkowy lewoskrętny jest składnikiem wielu soków roślinnych; w większych ilościach znajduje się w owocach *Berberis vulgaris*, *Sorbus aucuparia* i *Hippophaë rhamnoides*. Kwaśny jabłczan wapniowy występuje w liściach tytoniu, w liściach i łodygach *Rheum* i t. d.

Odmiana lewoskrętna rozpuszcza się łatwo w alkoholu, trudno w eterze, krystalizuje się trudno w igiełkach topniejących około 100°. Sztucznie otrzymuje się obok kwasu prawoskrętnego według metod Pasteura przez cząstkową krystalizację soli cynchoninowej racemicznego kwasu (porównaj kwasy winne).

Kwas racemiczny jabłkowy powstaje najprościej przez współdziałanie kwasu jednochlorobursztynowego i wodzianu srebrowego:

$$\begin{array}{l} COOH \\ | \\ CH.Cl \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOH \end{array} + AgOH = AgCl + \begin{array}{l} COOH \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOH \end{array}.$$

Na szczególną uwagę zasługuje odkryty przez Waldena fakt, że kwas lewoskrętny jabłkowy można przemienić w prawoskrętny poprzez chlorobursztynowy kwas, otrzymany zapomocą pięciochlorku

fosforu, działaniem wodorotlenku srebrowego. Zjawisko to nazywają optycznym procesem kołowym, gdyż w podobny sposób można przemienić kwas prawoskrętny jabłkowy w lewoskrętny. Stosunek kwasów jabłkowych do bursztynowego uwidacznia nietylko powyżej skreślona synteza, ale także przemiana odwrotna, zachodząca pod wpływem jodowodoru w temp. 130°.

Znane są zarówno estry kwasów jabłkowych, powstające przez podstawianie atomów wodoru grup karbonowych przez alkile:

$$\begin{array}{l} COOC_nH_{2n+1} \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOC_nH_{2n+1} \end{array}$$

jakoteż acylowe pochodne, rezultat podstawienia wodoru grupy hydroksylowej przez rodnik acylowy

$$\begin{array}{l} COOH \\ | \\ CH.O-CO.C_nH_{2n+1} \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOH \end{array}$$

Wreszcie znane są też amidy kwasów jabłkowych. Skutkiem niesymetryczności budowy cząsteczki możliwe są dwa izomeryczne jednoamidy, obok jednego dwuamidu

$$\begin{array}{lcl} CO-NH_2 & & COOH & & CO-NH_2 \\ & & | & & | \\ CH-OH & & CH-OH & & CH-OH \\ | & \text{i} & | & & | \\ CH_2 & & CH_2 & & CH_2 \\ | & & | & & | \\ COOH & & CO-NH_2 & & CO-NH_2 \end{array}$$

b. Kwasy aminobursztynowe

zwane także kwasami asparaginowemi, stoją w bliskim stosunku do kwasów jabłkowych. Można je uważać za produkty podstawie-

nia grupy hydroksylowej tych kwasów przez grupę aminową, albo za pochodne kwasu bursztynowego, w którym jeden z atomów wodoru grup metylenowych (CH_2) został podstawiony przez grupę aminową:

COOH	COOH	COOH
|	|	|
CH . OH	$CH-NH_2$	CH_2
|	|	|
CH_2	CH_2	CH_2
|	|	|
COOH	COOH	COOH

Ponieważ cząsteczka pomyślana według schematu drugiego zawiera, podobnie jak cząsteczka kwasu jabłkowego, atom węgla asymetryczny, więc należy się spodziewać istnienia trzech odmian aminobursztynowego kwasu. Istotnie znane są: kwas lewoskrętny, prawoskrętny i racemiczny Najlepiej znanym jest kwas lewoskrętny asparaginowy. Znaleziono go wśród produktów rozkładu ciał białkowych. Najwydatniejszem jego źródłem jest melasa fabryk cukru burakowego. Krystalizuje się on w rombowych blaszkach lub pryzmach, dość trudno rozpuszczalnych w wodzie Pod wpływem kwasu azotawego przemienia się w lewoskrętny kwas jabłkowy.

Kwas asparaginowy racemiczny otrzymuje się z racemicznego chlorobursztynowego kwasu przez ogrzewanie z amonjakiem. Rozkład na optyczne antymery uskutecznia się najłatwiej, krystalizując cząstkowo sól brucynową t. zw. benzoilowej pochodnej, która powstaje przez działanie chlorku kwasu benzoesowego, czyli chlorku benzoilu na kwas racemiczny asparaginowy:

C_6H_5-COOH kwas benzoesowy,

$C_6H_5 . CO-Cl$ chlorek kwasu benzoesowego czyli chlorek benzoilu.

COOH
|
$CH . NH-CO . C_6H_5$ kwas benzoiloasparaginowy.
|
CH_2
|
COOH

Po uskutecznieniu wspomnianego rozkładu przez krystalizację, rozkłada się otrzymane sole brucynowe kwasu prawoskrętnego ben-

zoiloasparaginowego i lewoskrętnego wodzianem potasowym, skutkiem czego odszczepiają się nietylko cząsteczki brucyny, lecz także rodniki benzoilowe w postaci soli potasowych kwasu benzoesowego:

$$\begin{array}{l} COOH \\ | \\ CH-NH.CO.C_6H_5 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOH \end{array} + NaOH = \begin{array}{l} COOH \\ | \\ CH-NH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOH \end{array} + C_6H_5.COONa.$$

Kwasy asparaginowe wytwarzają dwa szeregi jednoestrów izomerycznych:

$$\begin{array}{l} CH_2-COOC_nH_{2n+1} \\ | \\ CH-NH_2 \\ | \\ COOH \end{array} \qquad \begin{array}{l} CH_2-COOH \\ | \\ CH-NH_2 \\ | \\ COOC_nH_{2n+1} \end{array},$$

oprócz tego znane są oczywiście także estry obojętne:

$$\begin{array}{l} CH_2-COOC_nH_{2n+1} \\ | \\ CH-NH_2. \\ | \\ COOC_nH_{2n+1} \end{array}$$

Na szczególną uwagę zasługują, z powodu fizjologicznego znaczenia, amidy kwasów aminobursztynowych, t. zw. asparaginy.

Z powodu niesymetryczności cząsteczek tych kwasów możliwe są dwa strukturalnie izomeryczne amidy każdego z dwóch optycznie czynnych kwasów asparaginowych:

$$\begin{array}{l} CONH_2 \\ | \\ CH.NH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOH \end{array} \quad i \quad \begin{array}{l} COOH \\ | \\ CH.NH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CONH_2 \end{array}.$$

Dotychczas poznano dokładniej jedynie ciała, których budowa odpowiada schematowi drugiemu.

Szczególnie ważną jest asparagina lewoskrętna. Znajduje się w licznych roślinach, szczególniej zaś w kiełkujących nasionach, n. p. w szparagach, grochu, kiełkach wyki i wielu innych. Prawoskrętna odmiana towarzyszy niekiedy lewoskrętnej, szczególniej w kiełkach wyki.

Obie asparaginy krystalizują się w rombach, które odróżniają się jedynie płaszczyznami lewemi i prawemi hemiedrycznemi. Na szczególną uwagę zasługuje fakt, że racemiczna asparagina w postaci osobnika chemicznego tworzyć się nie może. Mieszanina roztworów prawej i lewej asparaginy daje przy odparowaniu kryształki dwóch asparagin, które na zasadzie położenia płaszczyzn hemiedrycznych mogą być łatwo odróżniane.

Mieszaninę obu asparagin otrzymuje się przy ogrzewaniu estru obojętnego etylowego jednobromobursztynowego kwasu z alkoholowym roztworem amonjaku do 100°.

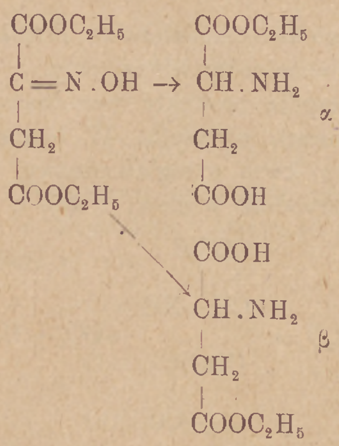
Prawoskrętna asparagina ma słodki smak, lewoskrętna natomiast przykry, chłodzący.

Kwestję konstytucji asparaginy, szczególnie zaś położenia grupy amidowej kwasowej, rozstrzygnięto na zasadzie zawiłych przemian, które pomijamy.

Kwas jabłkowy daje pod wpływem środków utleniających, jak nadmanganian potasowy lub woda utleniona w obecności soli żelazowych, kwas ketonowy, zwany szczawiooctowym:

$$\begin{array}{lcl} COOH & & COOH \\ | & & | \\ CH.OH & & CO \\ | & \rightarrow & | \\ CH_2 & & CH_2 \\ | & & | \\ COOH & & COOH, \end{array}$$

który na podobieństwo ketonów wogóle łatwo reaguje z hydroksylaminem, dając odpowiedni oksym. Przez redukcję estrów tak otrzymanego oksymu otrzymuje się, zależnie od warunków redukcji, dwa kwasy estrowe o odmiennych wzorach konstytucyjnych, które jednak oba są jedno-estrami kwasu aminobursztynowego. Jeden z tych związków topnieje w temperaturze 165°, a drugi 200°:



Oprócz zwykłych asparagin znany jest zresztą także izomeryczny związek, zawierający grupę aminową zasadową tuż obok układu amidokwasowego, t. zw. α-asparagina:

$$\begin{array}{l} CO\,.\,NH_2 \\ | \\ CH\,.\,NH_2 \\ | \\ CH_2\,.\,COOH; \end{array}$$

związek ten znany jest jednak dotychczas tylko w postaci racemicznej.

c) Kwasy aminoglutarowe

1. Kwas glutaminowy, zwany także α-aminoglutarowym, jest analogiem kwasu asparaginowego, zawiera jednak o jednę grupę CH_2 więcej. Budowa jego odpowiada wzorowi:

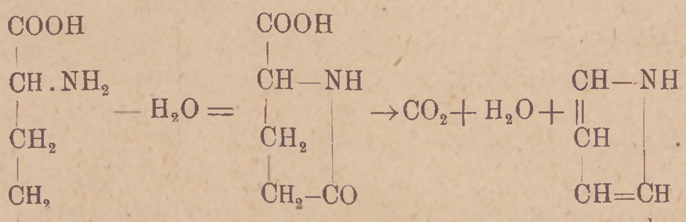
$$COOH\,.\,CH_2\,.\,CH_2\,.\,\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}}-COOH.$$

Z powodu zawartości węgla asymetrycznego występować może w trzech odmianach. Najwięcej dostępnym jest kwas prawoskrętny, znajdujący się w kiełkach wyki i w melasie cukrowej buraczanej. Powstaje także przy hydrolizie ciał białkowych.

Kwas glutaminowy prawoskrętny krystalizuje się w rombach, rozpuszczalnych w gorącej wodzie, nierozpuszczalnych w alkoholu i eterze. Punkt topl. 202°. Przy ogrzewaniu z wodnym roztworem wodzianu barowego do 150° przemienia się w kwas glutaminowy

racemiczny, z którego za pośrednictwem *Penicillium glaucum* otrzymać można kwas glutaminowy lewoskrętny.

Na uwagę zasługują produkty przeobrażania kwasu glutaminowego w temperaturach wyższych. W temperaturze 190° otrzymuje się racemiczny kwas pyroglutaminowy, który przy dalszem ogrzewaniu traci bezwodnik węglowy i daje t. zw. pyrrol:



pyrrol

2. **Glutamina** jest związkiem analogicznym do asparaginy; budowa odpowiada wzorowi:

$$\begin{array}{l} CONH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH.NH_2 \\ | \\ COOH \end{array}$$

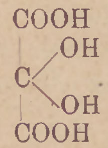
11. Kwasy ketono-dwukarbonowe

zawierają obok dwu grup karbonowych, grupę ketonową. W syntezach odgrywają one ważną rolę. Najprostszym przedstawicielem tej grupy ciał jest

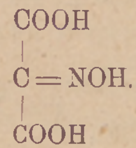
1. **Kwas mezoksalowy**, którego skład odpowiada wzorowi:

$$\begin{array}{l} COOH \\ | \\ CO \quad + H_2O. \\ | \\ COOH \end{array}$$

Ponieważ cząsteczki wody nie można wydzielić przez ogrzewanie lub wogóle jakimkolwiek środkiem, więc nazywają ten kwas także dwuhydroksymalonowym, nadając mu wzór:

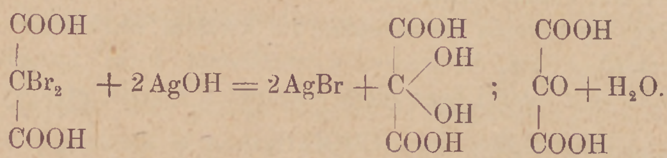


Za ketonowym charakterem tego ciała przemawia jednak ta okoliczność, że można z niego łatwo otrzymać przez działanie hydroksylaminu odpowiedni oksym:



Kwas mezoksalowy otrzymać można z alloksanu, produktu utleniania kwasu moczowego, przez działanie wrzącej wody barowej.

Szczególnie przejrzystą jest synteza z dwubromomalonowego kwasu przez działanie wodzianu srebrowego:



Nadmienić wreszcie należy, że gliceryna pod wpływem środków utleniających (kwas azotowy, saletra i azotan bizmutu) również daje kwas mezoksalowy.

Kwas mezoksalowy krystalizuje się w pryzmach bardzo hygroskopijnych. Wodny jego roztwór rozkłada się przy ogrzewaniu, dając tlenek węglowy i kwas szczawiowy.

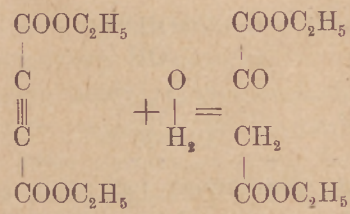
Znane są dwa szeregi estrów. Jeden odpowiada wzorowi ogólnemu $CO(CO_2R')_2$, a drugi $C(OH)_2(COOR')_2$; pierwsze noszą nazwę estrów oksomalonowych, a drugie dwuhydroksymalonowych.

2. **Kwas szczawiooctowy**, albo oksoburszt ynowy

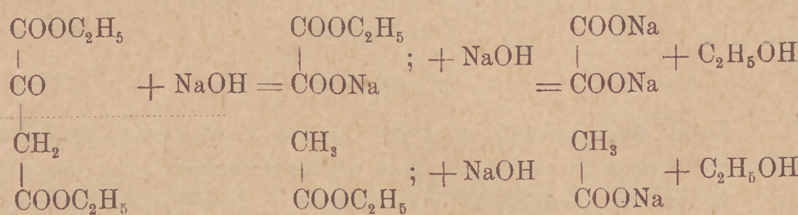
$$HOOC.CO.CH_2.COOH$$

powstaje przez utlenianie kwasu jabłkowego nadmanganianem potasowym.

Szczególnie interesujące są estry tego kwasu, które powstają z estrów acetylenodwukarbonowego kwasu przez przyłączenie wody pod wpływem ogrzewania z rozcieńczonym kwasem siarkowym:

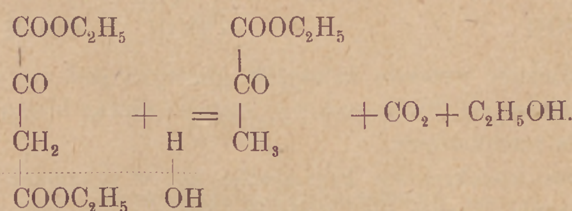


Estry kwasu szczawiooctowego zachowują się pod wieloma względami analogicznie do estrów kwasu acetylooctowego. Ogrzewane z alkaljami dają kwas szczawiowy, kwas octowy i alkohol:

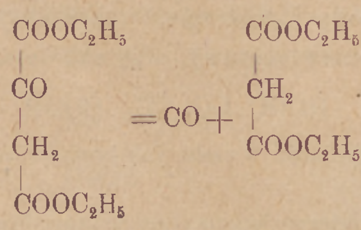


jest to t. zw. rozkład kwasowy.

Przy ogrzewaniu z rozcieńczonym kwasem siarkowym zachodzi rozkład t. zw. ketonowy, a rezultatem kwas pyrogronowy względnie jego ester i bezwodnik węglowy i alkohol etylowy



Wreszcie przy ogrzewaniu pod zwykłem ciśnieniem otrzymuje się estry kwasu malonowego i tlenek węglowy, t. zw. rozkład tlenko-węglowy:



Na dowód, że kwas szczawiooctowy jest istotnie kwasem ketonowym, przytoczyć można fakt, że reaguje z hydroksylaminem,

dając odpowiedni oksym, a z fenilohydrazynem — hydrazon. Ten ostatni topi się w temp. 95°, rozkładając się jednocześnie na bezwodnik węglowy i fenilohydrazon kwasu pyrogronowego:

$$\begin{array}{lcl} COOH & & COOH \\ | & & | \\ C:N.NH.C_6H_5 & = CO_2 + & C:N.NH.C_6H_5. \\ | & & | \\ CH_2 & & CH_3 \\ | & & \\ COOH & & \end{array}$$

Innej przemianie ulega wzmiankowany hydrazon przy ogrzewaniu z kwasami; wówczas daje mianowicie pewien laktam, zwany kwasem fenilopyrazolonowym:

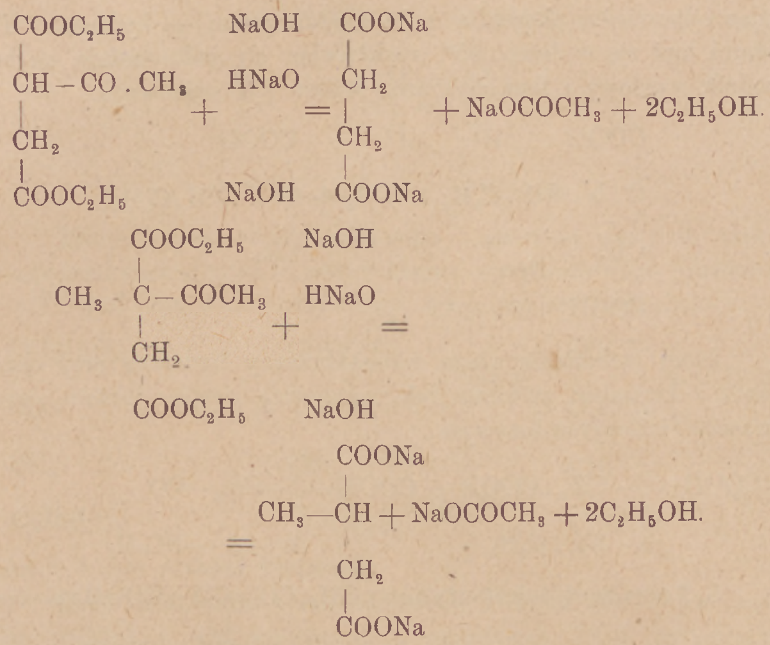
$$\begin{array}{ccc} COOH-C-CH_2.COOH & & COOH-C-CH_2-CO \\ \quad\;\; \| & \rightarrow & \quad\;\; \| \qquad\quad\;\; | \qquad + H_2O. \\ \quad\;\; N-NH.C_6H_5 & & \quad\;\; N\text{———}NC_6H_5 \end{array}$$

3. **Kwas acetyloburszt**y**nowy** $\begin{array}{l} CH_3.CO-CH-COOH \\ \qquad\qquad\;\; | \\ \qquad\qquad\;\; CH_2-COOH \end{array}$ należący, jak powyższy wzór poucza, również do dwuzasadowych ketonowych kwasów, powstaje w postaci swych estrów przy współdziałaniu soli sodowej kwasu acetylooctowego z estrami kwasu jednochlorooctowego:

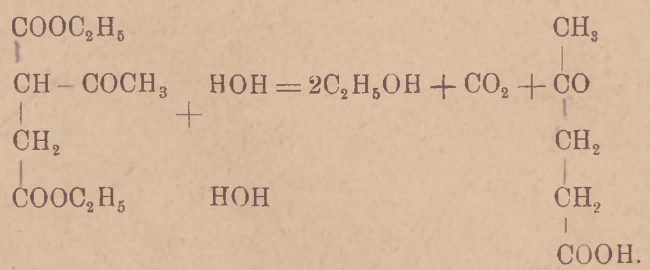
$$\begin{array}{llcl} COOC_2H_5 & & & COOC_2H_5 \\ | & & & | \\ CH.Na & Cl\;CH_2.COOC_2H_5 & = NaCl + & CH-CH_2.COOC_2H_5. \\ | & & & | \\ CO & + & & CO \\ | & & & | \\ CH_3 & & & CH_3 \end{array}$$

Estry te zasługują na szczególną uwagę z tego powodu, że wodór grupy CH, sąsiadującej z układem CO, może ulec podstawieniu przez atom sodu, który z kolei może być substytnowany przez grupy alkilowe.

Na uwagę zasługują reakcje rozkładowe estrów acetylobursztynowego kwasu i jego homologów. Pod wpływem wrzących alkaljów dają obok alkoholów kwas octowy i kwas bursztynowy, względnie alkilowane kwasy bursztynowe:



Przy ogrzewaniu z rozcieńczonemi kwasami mineralnemi powstają γ-ketonowe kwasy obok bezwodnika węglowego:



Z pośród lepiej znanych ketodwukarbonowych kwasów przytoczymy wreszcie jeszcze

4. Acetonodwukarbonowy kwas albo β-ketoglutarowy

$$COOH \,.\, CH_2 \,.\, CO \,.\, CH_2 \,.\, COOH.$$

Można go uważać za pochodną acetonu, którego dwa atomy wodoru w sposób symetryczny uległy podstawieniu przez grupy karbonowe.

Kwas acetonodwukarbonowy powstaje przy utlenieniu kwasu cytrynowego.

Ester dwuetylowy tego kwasu może być otrzymany zapomocą następującej interesującej syntezy:

Ester kwasu acetylooctowego bromowany w postaci związku miedziowego daje ester α-bromoacetylooctowego kwasu:

$$CH_3 . CO . CHBr . COOC_2H_5,$$

ten zaś ogrzewany z cyjankiem potasowym daje ester kwasu γ-cyjanoacetylooctowego

$$CN . CH_2 . CO . CH_2 . COOC_2H_5,$$

który przy ogrzewaniu z alkoholowym roztworem kwasu siarkowego daje ester obojętny kwasu acetonodwukarbonowego:

$$C_2H_5 . OOC . CH_2 . CO . CH_2 . COOC_2H_5.$$

12. Kwasy trójkarbonowe $C_nH_{2n-1}(COOH)_3$

można uważać za ostateczne produkty utlenienia trójwartościowych alkoholów, zawierających trzy grupy alkoholowe pierwszorzędne.

Do najtrwalszych związków tego rodzaju należą kwasy zawierające trzy grupy karbonowe w związku z trzema różnemi atomami węgla. Do takich należy:

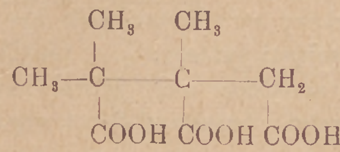
1. **Kwas trójkarballilowy** $HOOC . CH_2 . CH . (COOH) . CH_2 . COOH$. Najprostszy sposób otrzymywania tego ciała polega na kombinowaniu trójbromopropanu z cyjankiem potasowym i zmydleniu wytworzonego trójcyjanku:

$$\begin{matrix} CH_2 . Br & & & & CH_2 . CN \\ | & & & & | \\ CH . Br & + 3KCN & = & 3KBr + & CH . CN \\ | & & & & | \\ CH_2 . Br & & & & CH_2 . CN \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} CH_2 . CN & & & & CH_2 . COOH \\ | & & & & | \\ CH . CN & + 6HOH & = & 3NH_4Cl + & CH . COOH \\ | & & & & | \\ CH_2 . CN & 3HCl & & & CH_2 . COOH \end{matrix}$$

Kwas trójkarballilowy jest ciałem łatwo rozpuszczalnem w wodzie; znajduje się w niedojrzałych burakach cukrowych. Punkt topliwości 162°—164°.

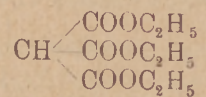
2. **Kwas kamforowy**, czyli α dwumetylo-β-metylo-trójkarballilowy



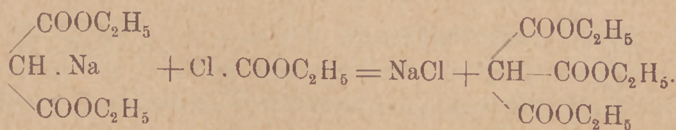
powstaje przy utlenianiu kamfory. Wykrycie tego ciała ułatwiło bardzo określenie budowy kamfory.

Kwasy trójzasadowe zawierające dwie lub nawet trzy grupy karbonowe w związku z tym samym węglem. należą naogół do ciał mało trwałych. Niektóre są znane jedynie w postaci estrów.

3. Ester kwasu metanotrójkarbonowego zwany także estrem kwasu formilotrójkarbonowego:



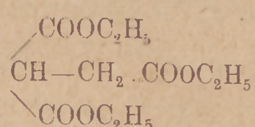
powstaje przez współdziałanie soli sodowej estru malonowego i estru etylowego t. zw. kwasu chloromrówkowego:



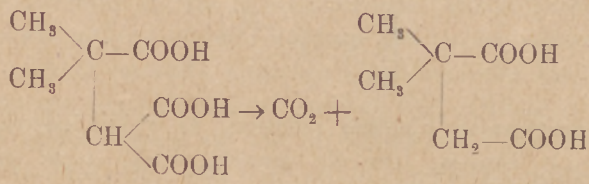
Używając w powyższej syntezie zamiast estru kwasu chloromrówkowego, estrów i innych chlorowanych kwasów, jak:

$$CH_2 . Cl . COOC_2H_5, \quad Cl . CH_2 . CH_2 . COOC_2H_5,$$

otrzymuje się inne analogiczne estry trójkarbonowych estrów. Będą to jednak już przedstawiciele związków, zawierających tylko dwie grupy karbonowe, w połączeniu z tym samym atomem węgla:



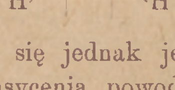
Wolne kwasy tego rodzaju najczęściej łatwo tracą bezwodnik węglowy, przemieniając się w kwasy dwukarbonowe, n. p.:



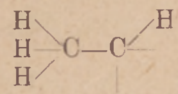
B. Węglowodory nienasycone: alkeny, alkiny, alkadieny i ich pochodne.

Nim przystąpimy do dalszego wykładu wielosubstytuowanych pochodnych węglowodorów granicznych, omówić należy t. zw. węglowodory nienasycone, które jako takie i w postaci pochodnych niejednokrotnie biorą udział w ważnych syntezach.

Węglowodory nienasycone, najbliżej stojące węglowodorów granicznych, złożone są w myśl ogólnego wzoru C_nH_{2n} i noszą nazwę olefinów lub alkilenów (alkenów). Najprostszym znanym przedstawicielem tej grupy węglowodorów jest t. zw. etylen, którego skład i gęstość odpowiadają wzorowi C_2H_4. Przedstawienie budowy tego ciała zapomocą wzoru strukturalnego, wzorowanego na schematach węglowodorów nasyconych, robi pewne trudności. Dwa atomy węgla, wchodzące w skład cząsteczki etylenu, powinny, jeżeli wartościowość węgla jest niezmienną, rozporządzać ośmioma jednostkami wartościowości, z pośród których na nasycenie atomów wodoru zużyją się cztery. Z liczby pozostałych czterech dwie zużyją się na łączenie atomów węgla między sobą, a dwie są jeszcze do dyspozycji, to znaczy są nienasycone — okoliczność, która właśnie nadała węglowodorom i ich pochodnym odpowiednią nazwę. Owa „nienasyconość“ może oczywiście powodować się przez różne okoliczności. Można przypuścić, że w wytworzeniu stanu nienasycenia biorą udział oba atomy węgla w sposób równomierny, że zatem każdy z nich rozporządza wolną jednostką wartościowości w myśl wzoru:



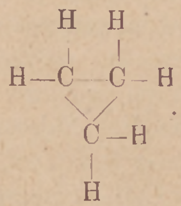
Do dyskusji nadaje się jednak jeszcze inne przypuszczenie, mianowicie, że stan nienasycenia powoduje się tylko przez jeden atom węgla:



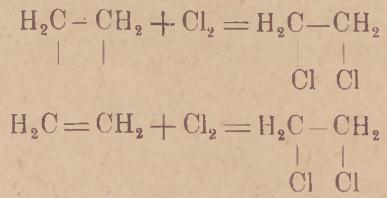
i wreszcie przyjmując hipotezę pierwszą, że wolne jednostki wartościowości nie istnieją, lecz się wyrównywują, dając podwójne wiązanie pomiędzy węglami:

$$CH_2 = CH_2.$$

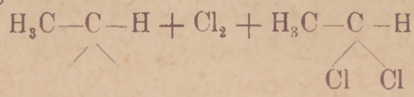
W przypadku węglowodorów tego szeregu więcej skomplikowanych możliwe jest jeszcze przypuszczenie, że węgle związane są z sobą w ten sposób, iż tworzą szkielet pierścieniowy, którego wolne jednostki wartościowości są w należyty sposób zużyte:



Rozstrzygnięcie w pewnej mierze pomiędzy temi poglądami daje nam badanie zachowania się olefinów. Olefiny dają bardzo łatwo reakcje addycyjne, przeobrażając się w związki nasycone. Okoliczność ta wyklucza przedewszystkiem wzór pierścieniowy ostatnio podany, który wytworzenia nasyconych ciał z propylenu nie tłumaczy. Badanie budowy powstających pochodnych węglowodorów nasyconych przekonywa, że przyłączenie atomów przez węglowodory nienasycone nie odbywa się nigdy jednostronnie przez jeden tylko węgiel. Etylen, n. p. łącząc się z chlorem nie daje niesymetrycznego dwuchloroetanu, lecz przeciwnie dwuchlorek symetryczny, fakt, który stoi w zgodzie z następującemi formułowaniami:



a nie da się pogodzić z formułowaniem:



Potwierdza się zaś to rozumowanie jeszcze przez okoliczność, że produkt addycji etylenu i chloru jest ciałem odmiennem od produktu reakcji aldehydu octowego i pięciochlorku fosforu, któremu niewątpliwie przypisać należy budowę $CH_3 . CHCl_2$.

Podobnie rzecz się ma z propylenem. Zgodnie z wzorami $CH_3 . \underset{|}{C}H—\underset{|}{C}H_2$ lub $CH_3—CH=CH_2$ propylen tworzy z chlorem połączenie $CH_3 . CHCl—CH_2 . Cl$, nie daje zaś ani $CH_3 . CCl_2 . CH_3$, ani $CH_3 . CH_2 . CCl_2H$, co powinnoby nastąpić, gdyby temu olefinowi odpowiadał jeden z wzorów $CH_3—\underset{\|}{C}—CH_3$ lub $CH_3 . CH_2 . CH\diagdown$.

Wnioski powyższe potwierdzają się też przez badanie przebiegu odszczepiania się chlorowodoru z cząsteczek jednochlorowcowych pochodnych węglowodorów nasyconych przy przemianie ich w olefiny, reakcję, którą oddaje ogólne równanie następujące:

$$C_nH_{2n+1} . X = HX + C_nH_{2n}.$$

Propylen można otrzymać przez odszczepienie jodowodoru zarówno z jodku pierwszorzędnego $CH_3 . CH_2 . CH_2I$, jak z jodku drugorzędnego $CH_3 . CHI . CH_3$. Propylen więc może odpowiadać tylko jednemu z następujących dwu wyrazów budowy:

$$CH_3—\underset{|}{C}H—\underset{|}{C}H_2 \text{ lub } CH_3—CH=CH_2.$$

Podobnie też izobutylen C_4H_8 powstaje przez odszczepienie jodowodoru zarówno z pierwszorzędnego jodku izobutylowego

$$\begin{matrix} CH_3 \diagdown \\ \\ CH_3 \diagup \end{matrix} CH . CH_2I,$$

jak z jodku trzeciorzędnego

$$\begin{matrix} CH_3 \diagdown \\ \\ CH_3 \diagup \end{matrix} CI . CH_3,$$

budowę zatem jego może oddać tylko jeden z następujących wzorów:

$$\begin{matrix} CH_3 \diagdown \\ \\ CH_3 \diagup \end{matrix} \underset{|}{C}H—\underset{|}{C}H_2, \text{ albo } \begin{matrix} CH_3 \diagdown \\ \\ CH_3 \diagup \end{matrix} CH=CH_2.$$

Fakty te świadczą oprócz tego o tem, że przy odszczepieniu

chlorowcowodoru elementy tego ostatniego znajdowały się w ciele nasyconem w związku z dwoma węglami sąsiadującemi.

Z powiedzianego wypływa, że z pośród dyskutowanych wzorów olefinów tylko dwa mogą zasługiwać na uwagę, mianowicie uwzględniające wolne wartościowości w dwu węglach i przyjmujące podwójne wiązania pomiędzy dwoma węglami sąsiadującemi. Poglądowi ostatnio wspomnianemu daje się pierwszeństwo z powodów następujących. Przekonaliśmy się już, że węglowodorów o nieparzystej liczbie atomów wodoru natura nie jest skłonna wytwarzać [1]); nie znamy metylu, etylu i t. p. To znaczy. że wszędzie gdzie warunki syntezy w teorji prowadzićby mogły do wytwarzania podobnych ciał, natychmiast ma miejsce jak gdyby polimeryzacja powstających rodników, a rezultatem jest węglowodór nasycony. Jeżeli więc węglowodory z jedną wolną węglową wartościowością nie są zdolne do samoistnej egzystencji, w takim razie trudno przypuścić, aby obecność dwu wolnych jednostek trwałość takich kombinacyj miała potęgować. Dalej uderza fakt. że atomy węgla nienasycone zawsze z sobą sąsiadują, czyli że sąsiedztwo węgli nienasyconych jest warunkiem egzystencji olefinu, co przecież nie byłoby koniecznością. gdyby nie podwójne wiązania, lecz wolne wartościowości węgli stanowiły główną cechę związków t. zw. nienasyconych.

Hipoteza podwójnych wiązań, narazie najlepiej tłumacząca zauważone fakty, nie jest zresztą także pozbawiona stron słabych. Nie tłumaczy ona n. p. okoliczności, że najsłabszym niejako punktem cząsteczki nienasyconej jest właśnie podwójne wiązanie węglowe, pomimo że pojedyncze wiązanie pomiędzy atomami węgla należy do najtrwalszych. W ostatnich czasach trudzono się i tę kwestję bliżej określić; na wyniki tych zabiegów przy sposobności zwrócimy uwagę.

Oprócz olefinów znamy jeszcze mniej nasycone węglowodory, jak C_nH_{2n-2}, C_nH_{2n-4} i t. d. Węglowodory C_nH_{2n-2} noszą nazwę acetylenów; w nich przyjmujemy pomiędzy dwoma węglami wiązanie potrójne $C \equiv C$ (por. str. 149).

1. Alkeny czyli olefiny C_nH_{2n}.

1. Etylen (Eten) C_2H_4 gaz olejotwórczy. Tą ostatnią nazwę nadano mu w Holandji z powodu łatwości, z jaką wytwarza płyn

[1]) O wyjątkach będzie mowa później.

oleisty przy łączeniu się z chlorem. Własność ta spowodowała też konstrukcję nazwy „olefiny“.

Etylen znajduje się w gazie oświetlającym (4—5%).

Metody syntetyczne otrzymywania etylenu są następujące:

1. Ogrzewanie dwujodoetanu (jodku metylenu) z miedzią w rurach zamkniętych w temp. 100°:

$$2\begin{array}{l}CH_2J\\ |\\ CH_2J\end{array} + 4Cu = 2Cu_2J_2 + 2\begin{array}{l}CH_2\\ \|\\ CH_2\end{array}.$$

2. Działanie alkoholowego roztworu wodzianu potasu na bromek etylu:

$$\begin{array}{l}CH_3\\ |\\ CH_2Br\end{array} + KOH = H_2O + KBr + \begin{array}{l}CH_2\\ \|\\ CH_2\end{array}.$$

3. Ogrzewanie alkoholu etylowego z stężonym kwasem siarkowym. Naprzód wytwarza się przytem ester etylowy kwasu siarkowego, który następnie ulega dalszemu rozkładowi:

$$SO_2\begin{cases}OC_2H_5\\ OH\end{cases} = C_2H_4 + SO_4H_2.$$

Własności etylenu. Jest to gaz bezbarwny, w wodzie trudno rozpuszczalny. Alkohol lub eter rozpuszczają około dwukrotnej objętości etylenu. W 0° skrapla się pod ciśnieniem 42 atmosfer. Krytyczna temperatura 10°, ciśnienie krytyczne ponad 60 atmosfer. Punkt topl. —169°, punkt wrzenia pod ciśnieniem zwyczajnem —105°.

W obecności czerni platynowej łączy się z wodorem w temp. zwykłej, dając etan. Bromowodorowe lub jodowodorowe wodne roztwory absorbują etylen w temp. 100°, dając bromek etylu, względnie jodek:

$$\begin{array}{l}CH_2\\ \|\\ CH_2\end{array} + H_2 = \begin{array}{l}CH_3\\ |\\ CH_3\end{array};\quad \begin{array}{l}CH_2\\ \|\\ CH_2\end{array} + BrH = \begin{array}{l}CH_3\\ |\\ CH_2Br\end{array};\quad \begin{array}{l}CH_2\\ \|\\ CH_2\end{array} + JH = \begin{array}{l}CH_3\\ |\\ CH_2J\end{array}$$

Chlor i brom łączą się z etylenem bardzo łatwo, dając bromek lub chlorek etylenu:

$$\begin{array}{l}CH_2\\ \|\\ CH_2\end{array} + Br_2 = \begin{array}{l}CH_2Br\\ |\\ CH_2Br\end{array}.$$

Podobnie łatwo reaguje jod rozpuszczony w alkoholu i chlorek jodu:

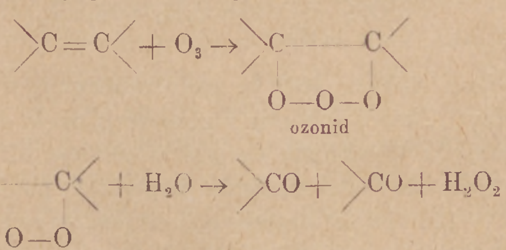
$$\begin{array}{c}CH_2\\ \|\\ CH_2\end{array} + J_2 = \begin{array}{c}CH_2J\\ \\ CH_2J\end{array};\ \begin{array}{c}CH_2\\ \|\\ CH_2\end{array} + Cl.J = \begin{array}{c}CH_2 . Cl\\ |\\ CH_2 . J\end{array}.$$

Pod wpływem rozcieńczonego roztworu nadmanganianu potasowego etylen utlenia się na glikol. Jest to bardzo charakterystyczna reakcja olefinów. Nadmanganian potasowy działa w tym przypadku tak, jak gdyby powodował przyłączenie cząsteczki wody utlenionej do etylenu:

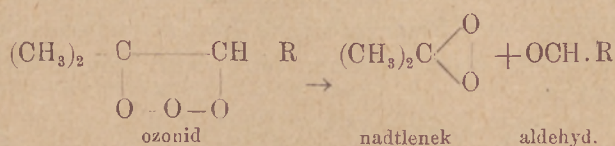
$$\begin{array}{c}CH_2\\ \|\\ CH_2\end{array} + \begin{array}{c}OH\\ |\\ OH\end{array} = \begin{array}{l}CH_2-OH\\ |\\ CH_2-OH\end{array}.$$

Na uwagę zasługuje też fakt, badany zwłaszcza przez Harriesa, że olefiny, jak i liczne inne nienasycone związki, reagują z ozonem, przyczem na każde wiązanie podwójne przypada jedna cząsteczka ozonu. Utworzone *ozonidy* rozkładają się przy ogrzewaniu z wodą na aldehydy lub ketony i wodę utlenioną:

a)



b)



Ozonidy są łatwo wybuchającemi ciałami. Odegrały one dużą rolę przy badaniu konstytucji kauczuku.

2. Wyższe homologi etylenu. Oprócz etylenu znamy jeszcze szereg wyższych homologów, jak propylen $CH_3.CH=CH_2$, n-butylen $CH_2=CH.CH_2.CH_3$, n-amylen C_5H_{10}, heksylen C_6H_{12}, heptylen C_7H_{14}, oktylen C_8H_{16}, nonylen C_9H_{18}, decylen $C_{10}H_{20}$, undecylen $C_{11}H_{22}$. Pragnąc zapomocą nazwy wyrażać konstytucję wyższych

olefinów, uważa się je za produkty podstawienia etylenu przez grupę metylową lub wogóle alkilowe. Związek $CH_3.CH:CH.CH_3$ nazywają symetrycznym dwumetyloetylenem, a $\begin{matrix}CH_3 \\ CH_3\end{matrix}\!\!>CH:CH_2$ niesymetrycznym dwumetyloetylenem i t. d.

Do otrzymywania wyższych olefinów stosuje się najczęściej albo metodę polegającą na odwodnieniu alkoholów przez działanie stężonego kwasu siarkowego, albo przez działanie alkoholanu potasowego na jodki alkilów:

$$C_nH_{2n+1}.OH - H_2O = C_nH_{2n}$$
$$C_nH_{2n+1}J + KOC_2H_5 = C_nH_{2n} + KJ + C_2H_5OH.$$

Poniższa tabelka podaje własności niektórych wyższych alkenów:

propen $CH_2-CH=CH_2$	p. wrzenia -103^0.
1-buten $CH_3-CH_2-CH=CH_2$	$-48{\cdot}5$
metylopropen $CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\mid}{C}}=CH_2$	-6^0
1-penten $CH_2=CH-CH_2-CH_2-CH_3$	40^0
2-penten $CH_3.CH=CH-CH_2-CH_3$	36^0
2-metylo-1-buten $CH_2=\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\mid}{C}}-CH_2-CH_3$	32^0
2. 3. dwumetylo-2-buten $CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\mid}{C}}=\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\mid}{C}}-CH_3$	73^0

2. Węglowodory nienasycone C_nH_{2n-2}.

Wzorowi powyższemu mogą odpowiadać węglowodory zawierające dwa wiązania podwójne albo węglowodory, w których dwa atomy węgla związane są potrójnie. Pierwsze noszą nazwę allilenów.

a) Allileny (Alkadieny).

Allileny albo dwuolefiny otrzymuje się przez wydzielenie dwu cząsteczek bromowodoru z dwubromków węglowodorów granicznych, przez działanie alkoholanu potasowego lub chinoliny.

Do lepiej zbadanych allilenów zalicza się następujące:

		punkt wrzenia
allen	$CH_2=C=CH_2$	gaz
dwuwinil (butadien 1, 3)	$CH_2=CH-CH=CH_2$	5^0
piperylen (pentadien 1, 3)	$CH_2=CH-CH=CH-CH_3$	42^0
izopren (β-metylobutadien)	$CH_2=CH-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{C}}=CH_2$	35^0
dwuizopropenil	$CH_2=\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{C}}-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{C}}=CH_2$	71^0
dwuallil	$CH_2=CH-CH_2-CH_2-CH=CH_2$	59^0
konilen	$CH_2=CH-CH_2.CH:CH.CH_2.CH_2.CH_3$	126^0

Z pośród tych ciał najciekawszym może jest izopren, który wytwarza się przy suchej destylacji kauczuku.

b) Acetyleny czyli alkiny

Najprostszym węglowodorem tego szeręgu jest acetylen, który odgrywa ważną rolę jako środek oświetlający. Budowa jego odpowiada wzorowi $CH \equiv CH$ Wszystkie inne alkiny można uważać za produkty podstawiania wodorów acetylenu przez grupy alkilowe.

1. **Acetylen** powstaje w łuku Volty pomiędzy dwoma prętami węglowemi, otoczonemi wodorem.

Najlepsza metoda otrzymywania tego węglowodoru polega na działaniu wody na t. zw. karbid czyli węglik wapnia:

$$CaC_2 + H_2O = CaO + C_2H_2.$$

Ciekawe jest także wytwarzanie się acetylenu z chloroformu przez działanie sodu metalicznego:

$$\begin{array}{l} CHCl_3 \\ \\ CHCl_3 \end{array} + 6Na = 6NaCl + \begin{array}{c} CH \\ \parallel\!| \\ CH \end{array}.$$

Własności acetylenu. Acetylen jest gazem o zapachu przykrym; w temp. 1^0 skrapla się pod ciśnieniem 48 atm. W wodzie rozpuszcza się mało, łatwiej w alkoholu i eterze, łatwo w acetonie

Pod wpływem wodoru in statu nascendi acetylen przemienia się w etylen i etan. Szczególnie łatwo zachodzi ta przemiana w obecności czerni platynowej. Z chlorowodorem, względnie jodowodorem, acetylen łączy się, dając niesymetryczne pochodne etanu:

$$\begin{matrix} CH \\ ||| \\ CH \end{matrix} + 2HCl = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CHCl_2 \end{matrix}$$

Acetylen ma skłonność do polimeryzowania się. Pod wpływem wysokich temperatur przeobraża się w benzen.

Na szczególną uwagę zasługują związki acetylenu z metalami. Oba wodory mogą być podstawiane przez metale; połączenia sodowe $CH \equiv CNa$ i $CNa \equiv CNa$ powstają przy ogrzewaniu acetylenu z sodem. Techniczny karbid jest odpowiedniem połączeniem wapniowem, wytwarzającem się przy ogrzewaniu tlenku wapnia z węglem w temp. łuku Volty. Połączenia srebrowe $C.Ag \equiv C.Ag$ i miedziowe $C.Cu \equiv C.Cu$ wytwarzają się przy działaniu acetylenu na amonjakalne roztwory srebra lub miedzi. Oba ostatnio wspomniane związki należą do ciał silnie eksplodujących.

2. Wyższe homologi acetylenu otrzymuje się z chlorowcowych pochodnych olefinów przez działanie alkoholanu sodowego np.:

$$CH_3.C.Cl = CH_2 + NaOC_2H_5 = KCl + HOC_2H_5 + CH_3C \equiv CH.$$

Do ważniejszych alkinów należą:

allilen	$CH_3.C \equiv CH$			gaz
krotonilen	$CH_3.C \equiv C.CH_3$	punkt	wrz.	27°
etyloacetylen	$CH_3.CH_2.C \equiv CH$	„	„	18°
metylo-etyloacetylen	$CH_3.CH_2.C \equiv CCH_3$	„	„	55°
n-propyloacetylen	$n\text{-}C_3H_7.C \equiv CH$	„	„	48°
izopropyloacetylen	$(CH_3)_2.CH.C \equiv CH$	„	„	28°

Wszystkie acetyleny wytwarzają z amonjakalnemi roztworami srebrowemi i miedziowemi krystaliczne połączenia, które przy ogrzewaniu z kwasem solnym odtwarzają acetyleny. Na zasadzie tych reakcyj można z łatwością acetyleny wyosobnić z mieszanin z innemi węglowodorami.

α. Produkty jednokrotnej substytucji olefinów.

1. Chlorowcowe pochodne olefinów.

Ponieważ olefiny z chlorowcami dają łatwo związki nasycone, więc bezpośrednio przez substytucję atomów wodoru przez chlorowce związków składu $C_nH_{2n-1}Cl(Br, J)$ otrzymać nie można. Powstają one natomiast przez odszczepienie chlorowcowodoru z dwu-

substytuowanych związków nasyconych $C_nH_{2n}Cl_2(Br_2, J_2)$. Odszczepienie to udaje się najłatwiej pod wpływem tlenku srebrowego; energiczniejsze czynniki, jak wodzian potasowy, mogą spowodować odszczepienie jeszcze jednej cząsteczki chlorowcowodoru i wytworzenie się węglowodoru acetylenowego:

$$BrCH_2-CH_2Br + AgOH = AgBr + H_2O + \underset{\text{bromek winilu}}{CH_2 = CHBr}$$

$$CH_3.CH_2.CH.Cl_2 - HCl = \underset{\alpha\text{-chloropropylen}}{CH_3.CH = CHCl}$$

$$CH_3.CCl_2.CH_3 - HCl = \underset{\beta\text{-chloropropylen}}{CH_2 = C.Cl.CH_3}.$$

Chlorowce stojące w związku z węglem, połączonym zapomocą podwójnego wiązania z innym węglem, nie są zdolne do wymiany przez grupę hydroksylową, cyjanową i t. p. Nie mogą więc służyć do otrzymywania nienasyconych alkoholów, eterów i t. p.

Z pośród związków tego typu najlepiej poznano następujące:

Chlorek winilowy	$CH_2 = CH.Cl$	punkt	wrzenia	-12^0
Dwuchlorek etylenu	$CH.Cl = CHCl$	„	„	$+15^0$
Dwuchlorek acetylidenowy	$CH_2 = CCl_2$	„	„	$+37^0$
Trójchloroetylen	$CH.Cl = CCl_2$	„	„	88^0
Czterochlorek etylenu	$CCl_2 = CCl_2$	„	„	121^0

Układ winilowy zasługuje na szczególną uwagę z tego powodu, że wchodzi w skład niektórych ciał fizjologicznie ważnych (por. neuryna).

Propylen może dawać trzy szeregi chlorowcowych pochodnych:

$$\underset{\alpha\text{-pochodne}}{CH_3-CH = CHX}, \quad \underset{\beta\text{-pochodne}}{CH_3-CX = CH_2}. \quad \underset{\gamma\text{-pochodne}}{CH_2X-CH = CH_2}$$

Najważniejsze są γ-pochodne, zwane także allilochlorowcami, z pośród których najłatwiej otrzymuje się jodek. W tym celu ogrzewa się glicerynę z jodowodorem, przyczem zapewne naprzód wytwarza się trójjodohydryn $CH_2J.CHJ.CH_2J$, który traci jodowodór, dając jodek allilowy.

Grupa allilowa wchodzi w skład niektórych produktów roślinnych.

2. Alkohole olefinowe (alkenole) $C_n H_{2n-1}OH$

mogą być uważane za produkty podstawienia atomu wodoru olefinów przez grupę hydroksylową.

1. Alkohol winilowy (etenol) $CH_2=CH.OH$ dotychczas nie został otzymany w stanie czystym. Znajduje się jako przymieszka w eterze siarkowym, który ulega przez tlen atmosferyczny w małym stopniu utlenieniu na ten alkohol, przyczem jednocześnie wytwarza się H_2O_2. Z eteru można alkohol winilowy wyosobnić zapomocą podwójnej soli rtęciowej składu $C_2H_3O_2Hg_3Cl_2$ przez traktowanie alkalicznym roztworem zasadowego chlorku rtęciowego.

2. Alkohol allilowy (propenol) $CH_2=CH.CH_2.OH$ może być otrzymany przez ogrzewanie jodku allilowego z wodą w temperaturze 100°.

Najdogodniejsza metoda polega na ogrzewaniu gliceryny z kwasem mrówkowym lub szczawiowym. Jako pierwszy produkt reakcji wytwarza się przytem ester kwasu mrówkowego, który przy destylacji rozpada się na bezwodnik węglowy, wodę i alkohol allilowy:

$$\begin{array}{lll} & & O \\ & & \| \\ CH_2 & O & C-H \\ | & & \\ CH.OH & & \\ | & & \\ CH_2.OH & & \end{array} = \begin{array}{l} CH_2 \\ \| \\ CH \\ | \\ CH_2OH \end{array} + CO_2 + H_2O.$$

Alkohol allilowy jest płynem bezbarwnym o przykrym zapachu; punkt wrzenia 96°.

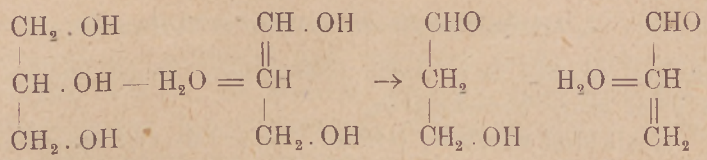
Przy utlenieniu tlenkiem srebrowym daje akroleinę i kwas akrylowy. Pod wpływem silnych środków redukujących przemienia się w alkohol propylowy.

3. β-Alkohol allilowy $CH_2=CH.OH.CH_3$ znany jest tylko w postaci estru.

3. Aldehydy olefinowe (alkenale) $C_n H_{2n-1}.CHO$.

Związki te można uważać za produkty utlenienia alkoholów olefinowych. Najważniejszym jest

1. Akroleina (propenal) $CH_2=CH.CHO$, która powstaje przy utlenieniu alkoholu α-allilowego. Najłatwiej otrzymać ją można przez ogrzewanie gliceryny z dwusiarczanem potasowym lub kwasem borowym:



Akroleina jest płynem bezbarwnym o bardzo przykrym zapachu. Posiada charakter aldehydów, redukuje amonjakalny roztwór azotanu srebrowego. Pod wpływem tlenu powietrza utlenia się na kwas akrylowy.

2. **Aldehyd krotonowy** $CH_3 . CH = CH . CHO$ jest wyższym homologiem akroleiny. Wytwarza się z aldehydu octowego przy ogrzewaniu z rozcieńczonym kwasem solnym. Reakcja odbywa się w ten sposób, że z aldehydu wytwarza się naprzód aldol, który tracąc cząsteczkę wody, daje aldehyd krotonowy:

$$CH_3 . CHO + CH_3 . CHO = CH_3 . CH . OH . CH_2 . CHO$$
$$CH_3 . CH . OH . CH_2 . CHO - H_2O = CH_3 . CH = CH . CHO.$$

Aldehyd krotonowy ma własności zbliżone do poprzednio omówionego.

4. Kwasy olefinowe (alkenokarbonowe) $C_nH_{2n-1} . COOH$

noszą też nazwę kwasów oleinowych, albowiem ważny kwas tłuszczowy, oleinowy, należy do tego szeregu.

Kwasy olefinowe stoją w takim samym stosunku do olefinów, jak zwykłe kwasy do węglowodorów granicznych. Metody otrzymywania wzorowane są na metodach prowadzących do zwykłych kwasów karbonowych. W niektórych razach można otrzymać kwasy nienasycone z nasyconych w sposób analogiczny, jak się otrzymuje węglowodory olefinowe z pochodnych chlorowcowych węglowodorów granicznych, to znaczy przez odszczepienie chlorowodoru z chlorowcowej pochodnej kwasu nasyconego:

$$C_nH_{2n}Cl . COOH - HCl = C_nH_{2n-1}COOH.$$

Nierzadko można otrzymać kwas nienasycony przez odszczepienie cząsteczki wody z hydroksykwasu:

$$C_nH_{2n} . OH . COOH - H_2O = C_nH_{2n-1} . COOH.$$

Wreszcie niektóre nienasycone związki dają przy utlenianiu nienasycone kwasy, w szczególności alkohole i aldehydy. W wy-

jątkowych wreszcie razach punktem wyjścia może być chlorowcowa pochodna nienasyconego węglowodoru, której chlorowiec podstawia się przez grupę cyjanową, a tę wreszcie zmydla.

Kwasy nienasycone posiadają własność dawania reakcyj addytywnych. W przeciwstawieniu do kwasów nasyconych są wrażliwe na działanie środków utleniających, przyczem rozszczepiają się na dwie cząsteczki kwasów nasyconych. Rozszczepienie następuje w miejscu podwójnego wiązania, okoliczność umożliwiająca oznaczenie położenia podwójnego wiązania.

Do najlepiej zbadanych nienasyconych i jednowartościowych kwasów należą następujące:

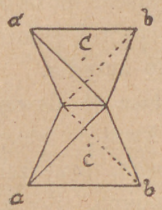
1. **Kwas akrylowy** $CH_2:CH.COOH$. Otrzymuje się przez działanie wodzianu potasowego na β-jodopropionowy lub β-chloropropionowy kwas:

$$CH_2J.CH_2.COOH = HJ + CH_2 = CH.COOH.$$

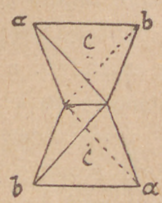
β-chloropropionowy kwas otrzymuje się najłatwiej przez kombinowanie akroleiny z chlorowodorem i utlenienie powstającego związku kwasem azotowym. Wreszcie sama akroleina przy utlenieniu także daje kwas akrylowy.

Kwas akrylowy jest płynem o zapachu podobnym do kwasu octowego. Punkt wrzenia 140°. Pod wpływem wodoru in statu nascendi przemienia się w kwas propionowy.

2. **Kwas krotonowy** $CH_3.CH = CH.COOH$ stoi w takim stosunku do akrylowego, jak propionowy do octowego. Kwas ten zasługuje na szczególną uwagę z tego powodu, że występuje w dwóch odmianach, które obie posiadają tę samą strukturę, lecz różnią się t. zw. konfiguracją. Atomy wchodzące w skład ich cząsteczki mają odmienny układ przestrzenny. Szczególny ten przykład izomerji udało się wytłumaczyć, stosując zasadnicze poglądy van't Hoffa na konfigurację atomu węgla (porów. teorja węgla asymetrycznego, str. 88). Pragnąc zastosować koncepcję formy tetraedrycznej atomu węgla do związków nienasyconych, uwzględnić należy okoliczność, że atomy węgla połączone z sobą zapomocą dwu jednostek wartościowości, są niejako względem siebie unieruchomione, a następstwem takiego stanu rzeczy jest możliwość istnienia dwóch izomerycznych ciał, których wzory ogólne dadzą się przedstawić zapomocą schematów następujących (por. str. 156):



i

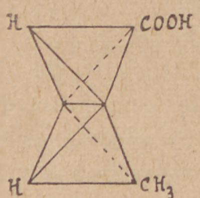


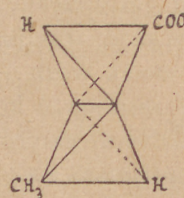
albo

$a - C - b$ $a - C - b$
$\|$ i $\|$
$a - C - b$ $b - C - a$

Z punktu widzenia teorji struktury, uwzględniającej jedynie porządek, według którego atomy danej cząsteczki są z sobą połączone, oba schematy przedstawiają oczywiście jedno i to samo ciało. Teorja ta w przypadku kwasów krotonowych nie czyni zadość głównym wymaganiom, jakie stawiamy wobec wzorów budowy, to znaczy nie jest w stanie zapomocą schematów przyczyny różnicy obu ciał wytłumaczyć. Że zaś oba kwasy krotonowe należy uważać za pochodne etylenu, którego dwa wodory, przyczepione do dwu różnych węgli, podstawione są w obu przypadkach przez grupy metylową i karbonową, to wypływa już z tego faktu, że oba owe kwasy dają przy redukcji jedno i to samo ciało, mianowicie kwas masłowy normalny.

Kwasy zatem krotonowe mają jednakową strukturę a pomimo to są od siebie odmienne. Istotna różnica cząsteczek obu ciał polega na przestrzennym odmiennym układzie ich atomów, co znajduje wyraz w następujących schematach przestrzennych:





które w sposób uproszczony możemy przedstawić jak następuje:

$H - C - COOH$ $H - C - COOH$
$\|$ $\|$
$H - C - CH_3$ $CH_3 - C - H$

Zwykły kwas krotonowy $\begin{array}{l} H-C-COOH \\ \quad\;\; \| \\ H-C-CH_3 \end{array}$ otrzymuje się przez utlenienie aldehydu krotonowego albo przez działanie alkoholowego roztworu KOH na α-bromo lub β-jodokwas masłowy normalny:

$$CH_3 . CH_2 . CHBr . COOH - HBr = CH_3 . CH = CH . COOH$$
$$CH_3 . CHJ . CH_2 . COOH - HJ = CH_3 . CH = CH . COOH$$

Krystalizuje się w igiełkach lub taflach. Wodny roztwór wydziela z amonjakalnego roztworu azotanu srebrowego srebro metaliczne.

3. Kwas izokrotonowy $\begin{array}{r} H-C-COOH \\ \| \quad\quad\;\; \\ CH_3-C-H \quad\;\; \end{array}$ może być otrzymany przy destylacji kwasu β-hydroksyglutarowego

$$\begin{array}{l} COOH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH\;\;OH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOH \end{array} = H_2O + \begin{array}{c} H-C-COOH \\ \| \\ CH_3-C-H \end{array} + CO_2$$

W odróżnieniu od zwykłego kwasu krotonowego, kwas izokrotonowy jest ciałem płynnem. Przy ogrzewaniu izokrotonowego kwasu pod ciśnieniem do 180° wytwarza się zwykły kwas krotonowy. Mamy tutaj przykład ciekawego międzycząsteczkowego przemieszczenia atomów.

4. Kwas metakrylowy $CH_2 = C \begin{array}{l} \diagup CH_3 \\ \diagdown COOH \end{array}$ wytwarza się przy ogrzewaniu kwasu cytrabromopyrowinnego z wodą lub węglanem sodowym:

$$C_5H_7BrO_4 = C_4H_6O_2 + CO_2 + HBr.$$

5. Kwasy pentenowe $C_4H_7 . COOH$. Do tej grupy kwasów zaliczają się kwasy angelikowy i tiglinowy, które stoją w takim samym do siebie stosunku, jak kwas krotonowy do izokrotonowego.

Kwas angelikowy $\begin{array}{l} CH_3-C-COOH \\ \quad\quad\;\; \| \\ CH_3-C-H \end{array}$ jest składnikiem korzeni

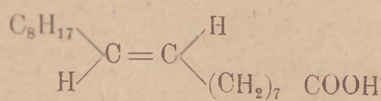
Angelica Archangelica. Przy gotowaniu przemienia się w *kwas tiglinowy* $CH_3-C-COOH$, który jest składnikiem olejku krotonowego
$$\begin{array}{c} CH_3-C-COOH \\ \quad\;\; \| \\ H\;\; C-CH_3 \end{array}$$
(z *Croton Tiglium*).

6. Kwasy heksenowe $C_6H_{10}O_2$ są również znane. Do najważniejszych należy kwas hydrosorbinowy

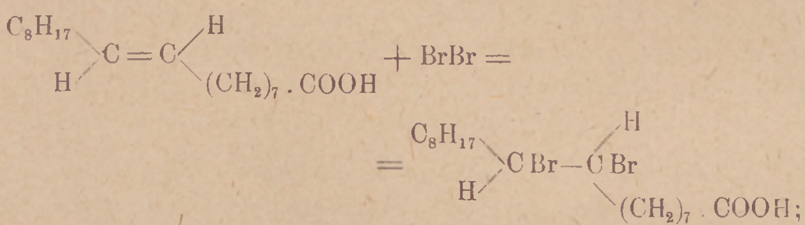
$$CH_3 . CH_2 . CH = CH . CH_2 . COOH.$$

5. Wyższe kwasy olefinowe.

1. Kwas oleinowy



Położenie podwójnego wiązania w cząsteczce kwasu oleinowego oznaczono w sposób następujący: naprzód przyłączono cząsteczkę bromu:



wytworzony dwubromowy kwas przemieniono w odpowiedni monokarbonowy kwas acetylenu, t. zw. kwas *stearolowy*

$$C_8H_{17} . C \equiv C . (CH_2)_7 COOH,$$

który przy utlenieniu dał kwas azelainowy $C_7H_{14}(COOH)_2$ i kwas pelargonowy $C_8H_{17} . (COOH)$. Należy z tego wnosić, że potrójne wiązanie w kwasie stearolowym znajdowało się pomiędzy dziewiątym i dziesiątym węglem. W tem samem oczywiście miejscu znajdować się musiało podwójne wiązanie w kwasie oleinowym. Kwas oleinowy w postaci estru glicerynowego, t. zw. trójoleiny, znajduje się w bardzo licznych tłuszczach, szczególniej w oliwach roślinnych i w tranie rybim.

Kwas oleinowy jest cieczą bezbarwną, na papierek czerwony lakmusowy nie działa. Na powietrzu łatwo się utlenia.

Pod wpływem kwasu azotawego przemienia się w *w kwas elaidynowy* $\begin{matrix} C_8H_{17} \\ H \end{matrix}\!\!>\!C=C\!<\!\!\begin{matrix} (CH_2)_7\,.\,COOH \\ H \end{matrix}$, który jest przestrzennym izomerem kwasu oleinowego. Oba kwasy stoją więc w takim samym stosunku do siebie jak kwasy krotonowy i izokrotonowy. Identyczność struktury kwasów oleinowego i elaidynowego wypływa z faktu, że kwas elaidynowy daje z bromem związek

$$C_8H_{17}\,.\,CH\,Br\,.\,CH\,Br(CH_2)_7\,.\,COOH$$

identyczny z produktem bromowania kwasu oleinowego. Pod wpływem redukującego działania jodowodoru oba kwasy dają kwas stearynowy.

2. **Kwasy erukowy i brassidynowy** $\begin{matrix} C_8H_{17} \\ H \end{matrix}\!\!>\!C=C\!<\!\!\begin{matrix} H \\ C_{11}H_{22} \end{matrix}$ COOH względnie $\begin{matrix} H \\ C_8H_{17} \end{matrix}\!\!>\!C=C\!<\!\!\begin{matrix} H \\ C_{11}H_{22}\,.\,COOH \end{matrix}$ są również geometrycznemi izomerami. Pierwszy znajduje się jako ester glicerynowy w oleju z *Brassica campestris.* Kwas zaś brassidynowy powstaje z pierwszego przez działanie kwasu azotawego. Przemianę tę najłatwiej uskuteczniają tlenki azotu NO_2 i NO, wytworzone przez działanie bezwodnika arsenawego na kwas azotowy.

3. **Kwas linolowy** $C_{18}H_{32}O_2$ o budowie niedokładnie jeszcze poznanej, znajduje się w olejach łatwo schnących, mianowicie w oleju lnianym, konopnym, orzechowym i makowym.

4. **Kwas rycynooleinowy**

$$CH_3(CH_2)_5\,.\,CH\,.\,OH\,.\,CH_2\,.\,CH=CH\,.\,(CH_2)_7\,.\,COOH$$

znajduje się w postaci estru glicerynowego w oleju rycynowym. Jest to kwas optycznie czynny $[\alpha]_D = +6.67$. Przy destylacji ulega rozkładowi na enantol, aldehyd budowy $CH_3(CH_2)_5\,.\,CHO$ i kwas undecylowy $CH_2=CH(CH_2)_8\,.\,COOH$.

β. Dwusubstytuowane pochodne olefinów.

Z pośród pochodnych tego rodzaju kwasy alkeno-dwukarbonowe są najciekawsze. Możliwe są kombinacje następujące:

Kwas metylenomalonowy czyli 1-etyleno-dwukarbonowy $CH_2 = C(COOH)_2$

Kwas etylidenodwukarbonowy czyli 1, 2 etylenodwukarbonowy $COOH - CH = CH - COOH$, oprócz wyższych homologów.

Pierwszy znany jest tylko w postaci estrów, nie ma większego znaczenia. Kwasy natomiast etylidenodwukarbonowe odegrały w historji chemji rolę pierwszorzędną.

1. **Kwas fumarowy** $C_2H_2(COOH)_2$ znajduje się w licznych roślinach, szczególnie w mchu islandzkim, *Fumaria officinalis* i w niektórych grzybach. Sztucznie otrzymuje się kwas fumarowy z kwasu jednobromobursztynowego przy ogrzewaniu z wodą:

$$\begin{array}{l} CH_2\ \ COOH \\ \vert \\ CH . Br . COOH \end{array} = HBr + C_2H_2(COOH)_2$$

lub przy destylacji kwasu jabłkowego, przyczem jednocześnie wytwarza się bezwodnik maleinowy:

$$\begin{array}{l} CH . OH . COOH \\ \vert \\ CH_2 . COOH \end{array} = H_2O + C_2H_2(COOH)_2.$$

Kwas fumarowy rozpuszcza się w wodzie trudno i krystalizuje się w niej w białych igiełkach. Przy ogrzewaniu ponad temp. 200° traci wodę, dając bezwodnik maleinowy. Kwas fumarowy wytwarza w sposób normalny sole, estry, chlorki kwasowe, amid i t. d.

2. **Kwas maleinowy** posiada tę samą strukturę, jak kwas fumarowy. Otrzymuje się go przez szybkie ogrzewanie kwasu jabłkowego, a także kwasu fumarowego. Jest to ciało łatwo rozpuszczalne w wodzie, krystalizuje się w dużych pryzmach.

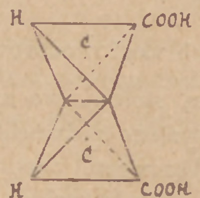
Kwas maleinowy w odróżnieniu od fumarowego łatwo wytwarza bezwodnik, który wre w temp. 202°. Szczególnie łatwo powstaje bezwodnik maleinowy przy ogrzewaniu kwasu jabłkowego z chlorkiem acetylowym.

Bezwodnik krystalizuje się w chloroformie w igłach. Z wodą daje kwas maleinowy.

Kwasy maleinowy i fumarowy mają jednakową strukturę, to znaczy oba są symetrycznemi dwukarbonowemi pochodnemi etylenu. Za tem przemawia okoliczność, że środki redukujące prze-

mieniają oba kwasy w kwas bursztynowy, że ogrzewanie z wodzianem sodowym do 100° powoduje tworzenie się z obu kwasu jabłkowego. Odmiennie zachowują się oba kwasy wolne wobec środków utleniających: kwas fumarowy daje t. zw. kwas gronowy, a maleinowy — kwas mezowinny. Te produkty utlenienia mają jednakowoż także identyczną strukturę.

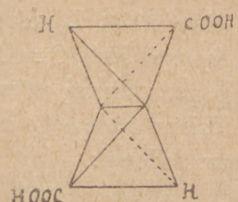
Różnica pomiędzy temi ciałami może więc polegać jedynie na różnem przestrzennem rozmieszczeniu atomów w cząsteczkach obu kwasów. Liczne fakty istotnie przemawiają za tem, że ciała te stoją w takim do siebie stosunku, jak kwas krotonowy do izokrotonowego. Izomerja i w tym przypadku powstaje z tego powodu, że atomy węgla, połączone z sobą zapomocą podwójnego wiązania, tworzą układ, do którego przyłączyć się mogą atomy lub grupy atomowe przestrzennie w sposób odmienny. Na zasadzie faktu, że kwas maleinowy łatwo wytwarza bezwodnik, przypuszcza się, że w jego cząsteczce grupy karbonowe znajdują się przestrzennie blisko siebie, że więc konfiguracja tego kwasu odpowiada schematowi:



albo
H—C—COOH
||
H—C—COOH

kwas cis-1, 2, etylenodwukarbonowy.

Kwas fumarowy nie wytwarza bezwodnika odpowiedniego. Silne ogrzewanie powoduje wprawdzie odszczepienie cząsteczki wody, ale jednocześnie międzycząsteczkowe przekształcenie, którego następstwem jest wytwarzanie bezwodnika maleinowego. Grupy karbonowe zatem muszą znajdować się w cząsteczce kwasu fumarowego w znacznem oddaleniu od siebie, a konfigurację jego przedstawia schemat:



albo
H—C—COOH
||
HOOC—C—H

kwas trans-1, 2, etylenodwukarbonowy.

Na szczególną uwagę zasługuje pobieżnie już zaznaczony fakt, że kwas fumarowy w pewnych warunkach przemienić się może w bezwodnik maleinowy. Lecz i odwrotna przemiana jest możliwa. Kwas maleinowy ogrzewany w zamkniętej rurze do temp. 200° przemienia się w fumarowy. Tę samą przemianę uskuteczniają w temperaturze zwykłej kwasy: HCl, HBr. SO_2, H_2S, a także brom w obecności światła słonecznego. Estry maleinowe ogrzewane z jodem dają estry fumarowe.

Izomerja, jaką poznaliśmy w przypadku kwasu fumarowego i maleinowego, krotonowego i izokrotonowego, nazywa się *izomerją geometryczną*. Izomery odróżniają nazwami „*cis*“ i „*trans*“ zależnie od tego, czy substytuenty znajdują się po tej samej stronie płaszczyzny, w której znajdują się węgle podwójnie związane, czy po różnych stronach. Izomery geometryczne odznaczają się między innemi tem, że stosunkowo łatwo przemieniają się jeden w drugi Mechanizm tych przemian nie został jednak dotychczas należycie wyjaśniony.

γ. Produkty substytucji acetylenowych węglowodorów.

Chlorowcowe pochodne acetylenu są stosunkowo mało zbadane. Jednochloroacetylen $HC \equiv CCl$ otrzymano z dwuchloroakrylowego kwasu pod wpływem wodzianu barowego. Jest to łatwo eksplodujący gaz. Podobnie zachowuje się bromoacetylen. Związki te nader łatwo ulegają polimeryzacji, dając w części pochodne benzenu. Bromoacetylen przeobraża się w ten sposób, dając trójbromobenzen.

Alkoholu acetylenu nie znamy. Otrzymano natomiast alkohole, które można uważać za hydroksylowe pochodne wyższych acetylenów. Do takich należy:

Alkohol propargilowy $CH \equiv C.CH_2.OH$. Powstaje on przy działaniu wodzianu potasowego na α-bromoallilowy alkohol. Jest to płyn o przyjemnym zapachu, wrzący w temp. 114°. Z pośród aldehydów tego szeregu lepiej poznano aldehyd *propargilowy* $HC \equiv C.CHO$, płyn o bardzo przykrym zapachu, którego para drażni w wysokim stopniu błony śluzowe. Pod wpływem wodzianu sodowego rozkłada się natychmiast, dając acetylen i mrówczan sodowy:

$$CH \equiv CHO + NaOH = CH \equiv CH + NaOCOH.$$

Co się tyczy wreszcie kwasów acetylenowych, to znamy kilka, z pośród których najważniejszym jest *kwas propargilowy* albo *propiolowy* $CH \equiv C . COOH$, który można uważać za produkt utlenienia odpowiedniego alkoholu i aldehydu. Sól potasową tego kwasu otrzymuje się przy ogrzewaniu wodnego roztworu soli kwaśnej acetylenodwukarbonowego kwasu:

$$COOH - C \equiv C . COOK = CO_2 + CH \equiv C . COOK.$$

Kwas propiolowy pod wpływem środków redukujących przemienia się w propionowy. Z chlorowcowodorami wytwarza β-chlorowcokrylowe kwasy, a z chlorowcami — dwuchlorowcoakrylowe. Do związków tego szeregu należy kwas *stearolowy*:

$$C_8H_{17}C \equiv C(CH_2)_2\,COOH$$

wyżej już omówiony i kwas *behenolowy* $C_8H_{17}C \equiv C(CH_2)_{11}\,COOH$. Z pośród dwusubstytuowanych pochodnych acetylenu na uwagę zasługuje kwas acetylenodwukarbonowy

$$COOH - C \equiv C - COOH,$$

który wytwarza się z dwubromobursztynowego kwasu przez działanie alkoholowego roztworu wodzianu potasowego:

$$COOH . CHBr . CHBr . COOH - 2HBr = COOH . C \vdots C . COOH.$$

Dalszy ciąg części A: (str. 143).

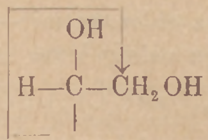
13. Czterohydroksylowe pochodne węglowodorów granicznych.

Czterohydroksylowe pochodne węglowodorów granicznych są trwałe tylko wówczas, gdy grupy hydroksylowe stoją w związku z czterema różnemi atomami węgla. Najprostszym więc związkiem tego rodzaju jest pochodna butanu, t. zw. erytryt:

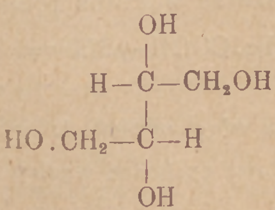
$$\begin{array}{c} CH_2 . OH \\ | \\ {}^*CH . OH \\ | \\ {}^*CH . OH \\ | \\ CH_2 . OH \end{array}$$

Chemja układu atomowego tego rodzaju jest jednak nader skomplikowaną ze względu na tę okoliczność, że w cząsteczce wy-

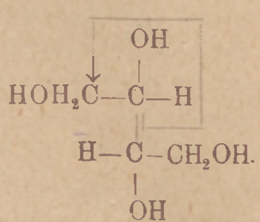
stępują dwa węgle asymetryczne, oznaczone *. Posługując się atoli zasadniczemi poglądami van't Hoffa można z łatwością przewidzieć, że, nie licząc t. zw. związku racemicznego, trzy różne ciała mogą odpowiadać powyższej strukturze. Rozróżnić musimy przedewszystkiem taki przypadek, gdy atomy i grupy atomowe obu węgli asymetrycznych ułożone są pod względem przestrzeniowym w sposób jednakowy, to znaczy, że linja śrubowa, określająca położenie tych grup w odniesieniu do węgla asymetrycznego, ma jednakowy obrót. Jeżeli zgodzimy się uważać układ:



zgodny z biegiem strzałki zegarka, za powód skręcania przez ciało płaszczyzny polaryzowanego światła w lewo (por. str. 91), wówczas kombinacja dwu takich układów da nam obraz czterowartościowego alkoholu o powyższej budowie, którego cząsteczka skręca płaszczyznę polaryzowanego światła w lewo:



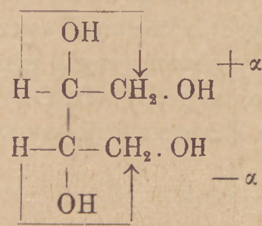
Układ więc przeciwny odpowiadać będzie czterowartościowemu alkoholowi o powyższej budowie, którego cząsteczka skręca płaszczyznę polaryzowanego światła w prawo:



Łatwo zresztą zrozumieć, opierając się na zasadniczej koncepcji van't Hoffa, że wpływ obu węgli asymetrycznych na miarę

skręcania płaszczyzny polaryzowanego światła w powyższym przypadku jest jednakowy, albowiem masy atomów i grup atomowych, przyczepionych do węgli asymetrycznych, są w obu przypadkach jednakowe. Jeżeli więc miarę skręcania jednego układu prawoskrętnego oznaczymy przez $+\alpha$, wówczas efekt całej cząsteczki na światło polaryzowane jest $+2\alpha$. Podobnie też efekt cząsteczki lewoskrętnej na płaszczyznę światła polaryzowanego wyrazi się przez -2α.

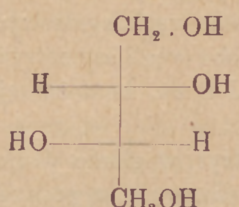
Wreszcie możliwy jest przypadek kombinacji jednego atomu asymetrycznego prawoskrętnego z jednym lewoskrętnym, a wówczas efekt całej cząsteczki na płaszczyznę polaryzowanego światła będzie 0, zgodnie z schematem następującym:



Zgodnie z powyższemi poglądami istotnie odkryto trzy różne czterohydroksybutany, z których jeden skręca w prawo, drugi o tyleż stopni w lewo, a trzeci, pomimo iż w cząsteczce jego znajdują się dwa węgle asymetryczne, jest optycznie bierny. Oprócz tego poznano odmianę racemiczną, t. j. kombinację prawo- i lewoskrętnej odmiany, której efekt na płaszczyznę polaryzowanego światła jest oczywiście zero.

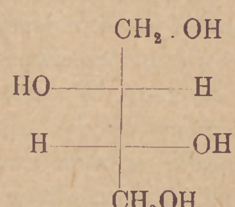
Posługując się sposobem oznaczania węgli asymetrycznych i grup koło niego ułożonych podanym na str. 91, podajemy jeszcze wszystkie wzory erytrytów:

I



d-erytryt

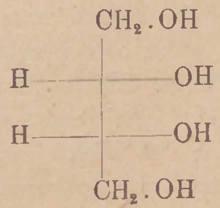
II



l-erytryt

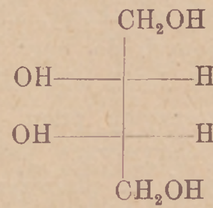
d-erytryt + l-erytryt = d. l erytryt = racemiczny erytryt

III



albo

IV



i-erytryt albo antierytryt.

Łatwo zrozumieć, że wzory III i IV są identyczne. Wystarczy wzór IV obrócić w płaszczyźnie o 180°, aby się o tem przekonać.

Nadmienić należy, że Maquenne proponuje wzory przestrzenne ciał, zawierających kilka węgli asymetrycznych, przedstawiać w sposób następujący: Atomy węgla rdzeniowe pisze się w postaci łańcucha poziomego, a grupy (H, OH) związane z węglami umieszcza się po obydwu stronach linji, wytworzonej przez łańcuch węglowy, n. p.:

$$HO.H_2C_{(1)}—\underset{H}{\overset{OH}{C_{(2)}}}—\underset{OH}{\overset{H}{C_{(3)}}}—C_{(4)}H_2.OH \text{ i } HO.H_2C_{(1)}—\underset{OH}{\overset{H}{C_{(2)}}}—\underset{H}{\overset{OH}{C_{(3)}}}—C_{(4)}H_2.OH.$$

Położenie przestrzenne grup hydroksylowych uwidocznia się na wzorze, którego licznik zawiera numery węgli ponad któremi umieszczone są grupy wodorotlenowe, a mianownik liczbę węgli pod któremi stoją grupy wodorotlenowe; d-erytryt otrzyma zatem wzór: d-butantetrol $\frac{2}{3}$ albo $\frac{2}{3}$ 1,4 gdzie 1,4 oznacza dodatkowo pierwszorzędne grupy hydroksylowe. (Porównaj też jednocukry).

1. **i-Erytryt (butantetrol)**, erytroglicyna, ficyt $CH_2.OH.(CH.OH)_2.CH_2.OH$ jest kombinacją dwóch atomów węgla asymetrycznego o układzie wprost przeciwnym. Działanie obu węgli asymetrycznych nawzajem się znosi. W cząsteczce zachodzi t. zw. kompensacja wewnętrzna.

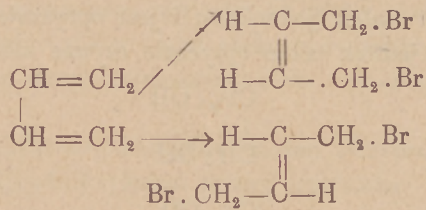
W stanie wolnym znaleziono i-erytryt w glonie *Protococcus vulgaris.* W związku zaś z kwasem orselinowym w postaci estru tego ostatniego w licznych porostach i wodorostach, szczególnie

w *Roccella Montagnei*. Ester ów ulega rozkładowi pod wpływem alkaljów, w myśl równania:

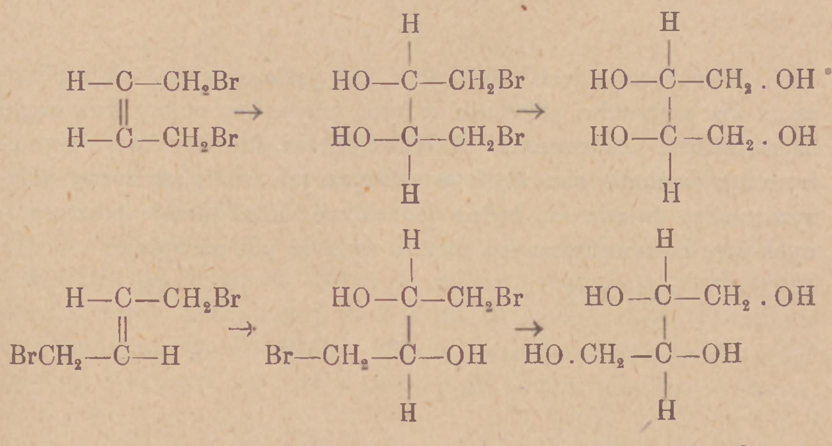
$$C_4H_6\begin{cases}(OH)_2\\(OC_8H_7O_3)_2\end{cases} + 2H_2O = C_4H_6(OH)_4 + 2\,C_6H_2\begin{cases}OH\\OH\\CH_3\\COOH\end{cases}$$

Które z grup hydroksylowych erytrytu biorą udział w procesie esteryfikacyjnym, tego nie zdołano dotychczas rozstrzygnąć.

Sztucznie otrzymano i-erytryt obok erytrytu racemicznego na zasadzie przemian następujących. Butadien, czyli dwuwinil, daje z bromem dwa różne dwubromki, które różnią się konfiguracyjnie podobnie jak kwas maleinowy i fumarowy:



Każdy z tych bromków daje pod wpływem wodzianu potasowego hydroksylowe związki budowy następującej:



które wreszcie przy gotowaniu z wodą podstawiają atomy bromu przez grupy hydroksylowe, przyczem z pierwszego dwubromku powstaje erytryt optycznie bierny, a z drugiego erytryt racemiczny. Erytryt optycznie bierny posiada, jak wszystkie wielowartościowe alkohole, smak słodki. P. t. 126°. Pod wpływem kwasu azotowego

utlenia się, dając naprzód trójhydroksylowy aldehyd, t. zw. erytrozę, następnie kwas erytronowy i wreszcie kwas antiwinny. Optycznie czynne erytryty otrzymuje się: prawoskrętny przez redukcję d-erytrulozy, a lewoskrętny z t. zw. l-treozy.

14. Produkty utlenienia alkanotetrolów.

a) Trójhydroksyaldehydy, trójhydroksyketony i kwasy trójhydroksykarbonowe.

Rozważymy przedewszystkiem pochodne erytrytu. Jedna z grup alkoholowych pierwszorzędnych i-erytrytu utlenia się łatwo pod wpływem kwasu azotowego, dając grupę aldehydową. Powstaje przytem ciało zwane erytrozą lub tetrozą, które jednak najprawdopodobniej nie jest ciałem jednolitem i jest optycznie bierne.

Znane są jednak także optycznie czynne aldehydy wzoru:

$$\begin{array}{l} CH_2 . OH \\ | \\ CH . OH \\ | \\ CH . OH \\ | \\ C = O \\ \quad \diagdown \\ \quad\; H \end{array}$$

Stereochemja tych aldehydów jest jeszcze więcej skomplikowana niż erytrytów, albowiem w tym przypadku mamy dwa węgle asymetryczne, umieszczone wśród cząsteczki strukturalnie niesymetrycznej; działanie obu węgli asymetrycznych na płaszczyznę polaryzowanego światła nie będzie jednakowe. Konfiguracje poszczególnych węgli asymetrycznych można wyrazić jak następuje:

$$\begin{array}{llll} & \quad CH_2 . OH & & \quad CH_2 . OH \\ & \qquad | & & \qquad | \\ 1) & H - C - OH \quad +\alpha^0 & 3) & HO - C - H \quad -\alpha \\ & \qquad | & & \qquad | \\ & \qquad | & & \qquad | \\ 2) & HO - C - H \quad +\beta & 4) & H - C - OH \quad -\beta \\ & \qquad | & & \qquad | \\ & \quad CHO & & \quad CHO \end{array}$$

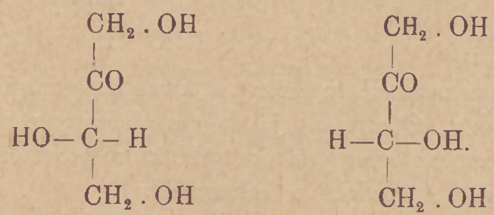
Przez skojarzenie węgli 1 i 2 otrzymamy ciało skręcające $\alpha + \beta^0$ w prawo. Skojarzenie 3 i 4 daje ciało skręcające $-\alpha - \beta^0$

w lewo. Kombinacja 1 i 4 węgla da ciało skręcające $\alpha - \beta^0$, przyczem efektywne skręcenie będzie dodatnie lub ujemne zależnie od tego czy $\alpha > \beta$ lub $\alpha < \beta$ i wreszcie połączenie węgli 3 i 2 da ciało skręcające $-\alpha + \beta^0$. Otrzymamy 4 różne optycznie czynne butantriolale. Pierwsze dwa noszą nazwę d względnie l-treozy a ostatnie d i l-erytrozy.

A zatem związki o strukturze niesymetrycznej, zawierające 2 węgle asymetryczne, mogą wytworzyć, nie licząc związków racemicznych, 4 optyczne izomery czyli 2^2. Ogólnie, jak po raz pierwszy wykazał van't Hoff, ilość optycznych izomerów związków o strukturze niesymetrycznej obliczyć można według wzoru 2^n, gdzie n oznacza ilość węgli asymetrycznych.

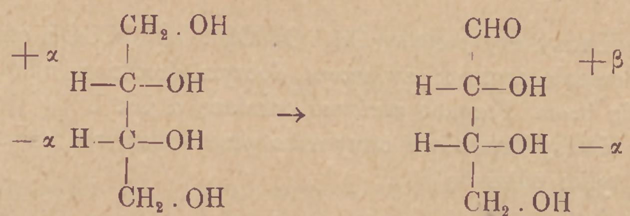
Oczywiście racemiczne związki są także możliwe. Pierwszy otrzymamy mieszając równe ilości ciała, zawierającego węgle $\alpha + \beta$ i ciała $-\alpha - \beta$, a drugi mieszaninę ciała $\alpha - \beta$ z równą ilością ciała $-\alpha + \beta$.

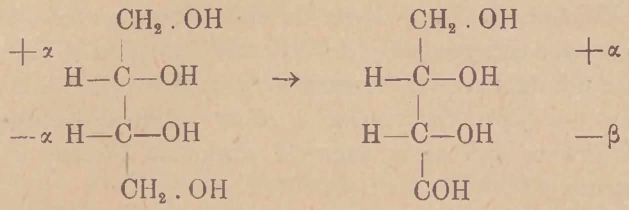
Oprócz trójhydroksyaldehydów można otrzymać przez utlenienie erytrytów trójhydroksyketon zwany erytrulozą:



Zawiera on tylko jeden węgiel asymetryczny i może zatem występować w dwóch odmianach optycznie czynnych i racemicznej.

1. d, l-Erytroza. Otrzymuje się przez utlenienie kwasem azotowym rozcieńczonym naturalnego erytrytu, który jak wykazano (str. 166) jest optycznie bierny na skutek kompensacji wewnętrznej działań wręcz przeciwnych dwu węgli asymetrycznych. Utlenianie dotyczyć może pierwszej lub drugiej pierwszorzędnej grupy alkoholowej i zależnie od tego wytworzy się prawa lub lewa erytroza:

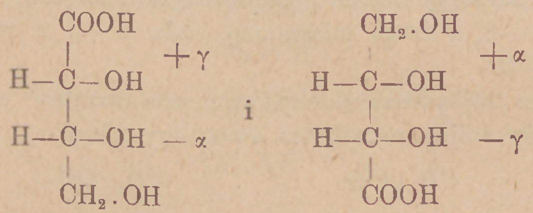




Szanse utlenienia się tych dwu grup są jednakowe, skutkiem tego erytrozy muszą powstać w równych ilościach, czyli powstanie związek racemiczny.

d-l-Erytroza jest syropem słodkim, rozpuszczalnym w wodzie i alkoholu.

Przy dalszem utlenianiu (bromem) daje racemiczny kwas erytronowy:



który wreszcie przekształcić się może w kwas antiwinny.

2. **d-Erytroza.** Otrzymano ją po raz pierwszy z d-arabinozy zapomocą przemian analogicznych do tych, które prowadzą od t. zw. heksoz do pentoz (por. rozdział o heksozach).

3. **l-Erytrozę** otrzymano w sposób podobny z l-arabinozy.

4. **l-Treozę** otrzymano z l-ksylozy w postaci syropu, natomiast antimeru jej, d-treozy, dotychczas nie otrzymano.

5. **d, l-Erytruloza** powstaje z i-erytrytu przez utlenienie wodą utlenioną w obecności siarczanu żelazowego obok erytrozy.

6. **d-Erytruloza** powstaje z i-erytrytu przez działanie *Bacterium xylinum.*

Obie erytrulozy są syropami rozpuszczalnemi w wodzie i alkoholu.

7. **Kwasy erytronowe** $CH_2 . OH(CH . OH)_2 . COOH$ otrzymano przez utlenienie erytroz; zwłaszcza dobrym środkiem utleniającym okazał się brom. Poznano zarówno odmianę d jak l.

8. **Kwasy treonowe** otrzymano przez utlenienie treoz. Lepiej poznano tylko odmianę l.

Kwasy erytronowe i treonowe objęto dodatkową nazwą kwasów tetronowych.

b. Dwuhydroksy-dwukarbonowe kwasy.

Z pośród tej grupy ciał omówimy tylko kwasy winne czyli dwuhydroksyetylenobursztynowe COOH.CH.OH.CH.OH.COOH. Kwasy winne istnieją w czterech odmianach, mianowicie jako odmiana prawoskrętna, lewoskrętna, racemiczna i optycznie bierna. W odniesieniu do erytrytów mogą być uważane jako produkty powstające przrz utlenienie obu hydroksylowych grup pierwszorzędnych tych alkoholów. Kwas o powyższej budowie, zawierający dwa atomy węgla asymetrycznego, przy symetrycznej zresztą budowie cząsteczki, powinien występować w trzech różnych odmianach, nie licząc odmiany racemicznej (porównaj erytryt). Wszystkie te odmiany teoretycznie przewidywane istnieją w rzeczywistości.

1. **Kwas gronowy czyli racemiczny winny**, Znajduje się niekiedy w soku winogron. Skład odpowiada wzorowi $(C_4H_6O_6)_2 +$ $+ 2H_2O$. Ze względu na wielką doniosłość tego związku dla nowszych poglądów na budowę ciał organicznych i bliski stosunek jego do wielu ciał fizjologicznie ważnych, warto uprzytomnić sobie, że kompletna synteza tego ciała nie robi trudności. Najprostsza synteza polega na utlenianiu kwasu fumarowego:

$$\begin{array}{c} H-C-COOH \\ \| \\ HOCO-C-H \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} OH \\ | \\ H-C-COOH \\ | \\ H-C-COOH \\ | \\ OH \end{array},$$

który może być otrzymywany drogą następujących przejrzystych przemian:

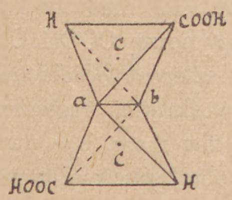
$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH_2OH \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} CH_2 \\ \| \\ CH_2 \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} CH_2Br \\ | \\ CH_2Br \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} CH_2.CN \\ | \\ CH_2.CN \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} CH_2.COOH \\ | \\ CH_2.COOH \end{array} \rightarrow$$

$$\rightarrow \begin{array}{c} CHBr-COOH \\ | \\ CH_2-COOH \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} CH.Br-COOH \\ | \\ CH.Br-COOH \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} CH-COOH \\ \| \\ CH-COOH \end{array}.$$

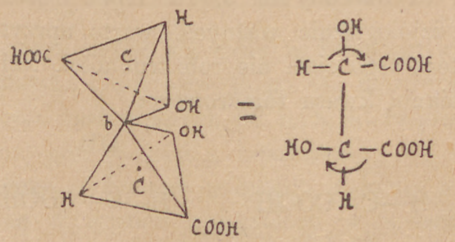
Bliższa analiza procesu utlenienia kwasu fumarowego przekona

też natychmiast, że rezultatem tej reakcji chemicznej musi być tworzenie się cząsteczek, skręcających płaszczyznę polaryzacji w strony przeciwne.

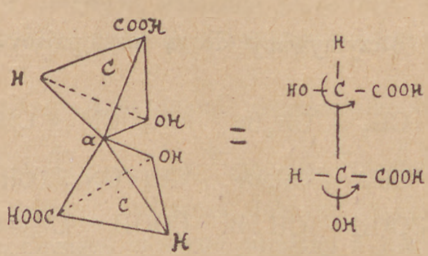
Niema powodów przypuszczać, aby przyłączenie grup hydro-



ksylowych nie miało odbywać się z jednakową łatwością w punktach *a* i *b* cząsteczki. Przeciwnie szanse reakcji w obu tych punktach są równe i dlatego a priori należy przewidywać, że połowa wszystkich cząsteczek kwasu fumarowego ulegnie utlenieniu w punkcie *a*, a druga połowa w punkcie *b*. W pierwszym przypadku otrzymamy kwas o konfiguracji następującej:



a w drugim:



czyli otrzymamy mieszaninę dwóch antimerów, z których każdy skręca płaszczyznę polaryzacji, lecz w strony przeciwne. Ponieważ zaś

siła skręcania w obu przypadkach będzie jednakowa ze względu na jednakowe masy atomów przyczepionych do węgli asymetrycznych, więc otrzymana mieszanina musi być optycznie bierna. Mamy tutaj znów t. zw. kompensację zewnętrzną wręcz przeciwnych wpływów dwu cząsteczek na płaszczyznę polaryzowanego światła. Tego rodzaju stan rzeczy spotykamy zawsze, gdy z układu symetrycznego powstaje układ z atomem węgla asymetrycznym, to znaczy zawsze powstają dwa ciała skręcające płaszczyznę polaryzowanego światła w strony przeciwne i to w jednakowych ilościach. Syntezy więc ciał z węglami asymetrycznemi odbywają się w pracowniach chemicznych w dwu kierunkach, w odróżnieniu od syntez odbywających się w organizmach żywych, które najczęściej prowadzą do powstawania tylko jednej odmiany dwu możliwych antimerów.

Kwas gronowy krystalizuje się w pryzmach rombowych, nie wykazujących płaszczyzn hemiedrycznych. Ogrzewany do 110° traci wodę krystalizacyjną i topi się w 205°. Otrzymano go po raz pierwszy z soku winogron obok kwasu prawoskrętnego winnego. Sztucznie otrzymuje się też przez zmieszanie jednakowych ilości prawo i lewoskrętnego kwasu winnego. Jeżeli zastosowane wodne roztwory obu kwasów były bardzo rozcieńczone, wówczas nie można zauważyć ani podniesienia się temperatury, ani też zmiany gęstości. Przy zmieszaniu bardzo zgęszczonych roztworów zauważono pewną nieznaczną kontrakcję (Marchlewski). Z faktów tych należy wnosić. że w bardzo rozcieńczonych roztworach kwas gronowy nie istnieje w postaci samodzielnego związku, a tylko jako mieszanina prawo- i lewoskrętnego kwasu winnego. W bardzo stężonych zaś roztworach znajduje się zapewne pewna nieznaczna ilość cząsteczek, które uważać należy jako związek chemiczny pomiędzy dwoma owemi antimerami. Podobny stan rzeczy da się zauważyć w przypadku większości t. zw. ciał racemicznych, przedstawiających kombinację dwu antimerów.

Na szczególną uwagę zasługują metody rozkładu ciał racemicznych na obie optycznie czynne odmiany, które nauka zawdzięcza Pasteurowi.

Pierwsza metoda polega na krystalizacji t. zw. racematów. Nadaje się do tego szczególnie sól amonowo-sodowa. Krystalizowana powolnie daje dwa gatunki kryształów, które odróżniają się stosunkowym układem płaszczyzn hemiedrycznych. Są to t. zw. kryształy

enantiomorficzne, które można mechanicznie rozdzielić. Poniżej zamieszczamy kryształy enantiomorficzne kwasów jabłkowych, lewo- i prawoskrętnego. Z dwu tych gatunków soli wydziela się następnie poszczególne optycznie czynne kwasy przez działanie kwasów mineralnych, jak siarkowego.



van't Hoff przekonał się, że podobny rozdział racematów uskutecznia się tylko w temperaturach poniżej 28°. Powyżej tej temperatury krystalizuje się racemat, to znaczy związek, który można porównać z solami podwójnemi, którego kryształy nie wykazują obecności płaszczyzn hemiedrycznych.

Druga metoda polega na cząstkowej krystalizacji soli kwasu gronowego z zasadami optycznie czynnemi, jak cynchonina, strychnina lub chinina. Przy wytwarzaniu tych soli każda z komponent kwasu gronowego reaguje z cynchoniną i wytwarza odpowiednią sól. Sole te nie przedstawiają więc już antimerów, a tem samem mogą mieć różne własności fizyczne i w istocie odróżniają się od siebie co do rozpuszczalności w wodzie. Sól lewoskrętnego kwasu winnego i cynchoniny ma rozpuszczalność mniejszą, niż sól kwasu prawoskrętnego i dlatego z roztworu mieszaniny obu wykrystalizuje się naprzód. Z otrzymanych w ten sposób soli cynchoninowych obu kwasów otrzymuje się wolne kwasy przez działanie ługów, a potem kwasów mineralnych.

Trzecia metoda Pasteura polega na tem, że niektóre niższe organizmy, hodowane w roztworach kwasu gronowego, spożywają tylko kwas winny prawoskrętny, a nie naruszają wcale odmiany lewoskrętnej. Z punktu widzenia ogólno biologicznego jest to metoda szczególnie ważna.

2. Kwas winny zwyczajny, prawoskrętny, kwas d-winny. Bardzo rozpowszechniony w państwie roślinnem. W większych ilościach znajduje się w soku winogron, z którego wydziela się podczas fermentacji alkoholowej w postaci kwaśnej soli potasowej. Sztucznie

otrzymać można kwas winny prawoskrętny przez utlenianie cukru mlecznego kwasem azotowym.

Kwas winny krystalizuje się w pryzmach jednoskośnych. Rozpuszcza się łatwo w alkoholu i w wodzie, nie rozpuszcza się w suchym eterze. Roztwory wodne skręcają płaszczyznę polaryzowanego światła w prawo; bardzo stężone roztwory badane w niskich temperaturach skręcają w lewo. Punkt topl. 167^0-170^0.

Przy ogrzewaniu z wodą w temp. 165^0 przemienia się częściowo w kwas antiwinny. Układ zatem przestrzenny jednego atomu węgla asymetrycznego ulega przekształceniu z prawoskrętnego staje się lewoskrętnym. W temperaturach wyższych (175^0) powstaje też kwas lewoskrętny winny, skutkiem czego z takich roztworów przy ochłodzeniu krystalizuje się kwas gronowy.

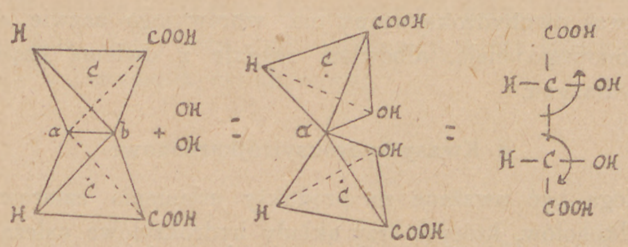
Do najważniejszych winianów zaliczyć wypada kwaśną sól potasową (kamień winny) $C_4H_4K_2O_6 + {}^1/_2 H_2O$. Ważną rolę odgrywał dawniej emetyk, sól antymonilowopotasowa, której nadają wzór:

$$COOK(CH.OH)_2.COOSb\left\langle {}^{O}_{O} \right\rangle Sb\,OCO(CH.OH)_2.COOK + H_2O.$$

Estry kwasu winnego otrzymuje się w zwykły sposób. Poznano ich cały szereg.

3. Kwas winny lewoskrętny, kwas l-winny. Ma własności fizyczne i chemiczne zupełnie takie same, jak poprzednio omówiony antimer, z wyjątkiem, że skręca w wodnych roztworach w lewo.

4. Kwas antiwinny, mezowinny, i-winny. Jest związkiem optycznie biernym i nie może być rozłożony na optycznie czynne komponenty. Obok wyżej już wspomnianej metody otrzymywania tego kwasu z kwasu d-winnego, na uwagę zasługuje otrzymywanie go z kwasu maleinowego przez utlenianie nadmanganianem potasowym:



Łatwo się można przekonać, że nietylko przyłączenie dwu grup hydroksylowych, powodujące rozerwanie podwójnego wiązania w miejscu *b*, ale także w miejscu *a* prowadzić musi do powstania kwasu winnego, którego węgle asymetryczne mają wprost przeciwny układ atomów.

Kwas antiwinny krystalizuje się z jedną cząsteczką wody.

c. Kwasy dwuketodwukarbonowe.

Kwasów dwuketo-dwukarbonowych poznano kilka. Najważniejszym, mającym także techniczne zastosowanie, jest kwas dwuhydroksywinny:

```
      COOH               COOH
       |                  |
   OH—C—OH               C=O
       |        lub       |     + 2H₂O,
   OH—C—OH               C=O
       |                  |
      COOH               COOH
```

powstający przy samorzutnym rozkładzie w wodnym roztworze t. zw. kwasu nitrowinnego

```
   COOH
    |
   HC—O.NO₂
    |
   HC—O.NO₂
    |
   COOH
```

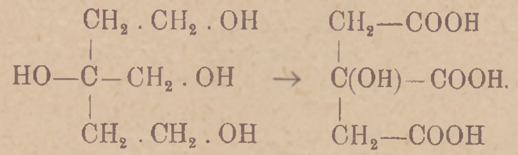
Z powodów teoretycznych na uwagę zasługuje tworzenie się tego kwasu z niektórych pochodnych aromatycznych, jak gwajakolu, pyrokatechiny, kwasu pyrokatechinowego, pod wpływem kwasu azotawego.

Kwas dwuhydroksywinny ma, wbrew jego nazwie, charakter dwuketonowego ciała, albowiem reaguje z dwiema cząsteczkami fenilohydrazynu.

d. Kwasy hydroksytrójkarbonowe.

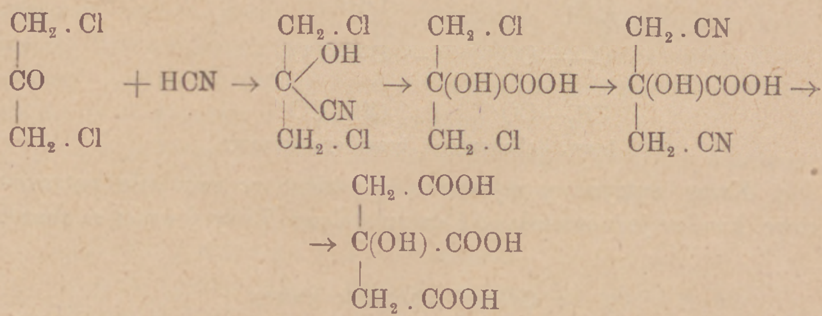
Mogą być uważane za produkty utlenienia czterowartościowych alkoholów, których trzy układy hydroksylowe należą do szeregu pierwszorzędnego.

Najważniejszym kwasem tego rodzaju jest kwas cytrynowy, który może być uważany za produkt utlenienia następującego alkoholu czterowartościowego:



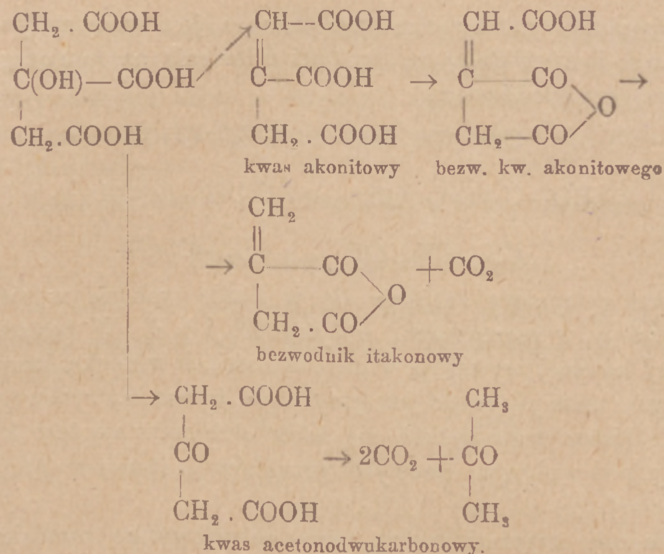
Kwas cytrynowy znajduje się w stanie wolnym w różnych owocach, n. p. w porzeczkach, w cytrynach i t. d. W postaci soli potasowej kwaśnej występuje w małych ilościach w mleku krowiem. Najlepszym materjałem do otrzymywania kwasu cytrynowego są cytryny. Oprócz tego opłacać się może otrzymywanie tego kwasu z glikozy pod wpływem pewnych grzybków (*Citromyces pfefferianus* i *glaber*).

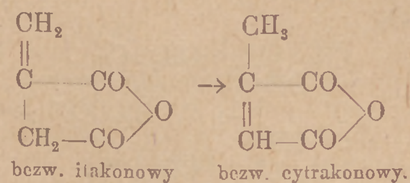
Sztucznie otrzymać można kwas cytrynowy na zasadzie następujących reakcyj:



Kwas cytrynowy krystalizuje się w pryzmach układu rombowego, łatwo rozpuszczalnych w wodzie, dość łatwo w alkoholu.

W temp. 175° rozkłada się na kwas akonitowy i acetonodwukarbonowy. Ten ostatni zaś traci bezwodnik węglowy i daje aceton. W wyższych jeszcze temperaturach kwas akonitowy rozkłada się dalej, dając bezwodnik itakonowy, który częściowo przeobraża się w bezwodnik cytrakonowy:



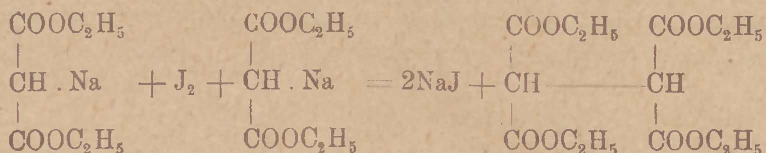


Kwas cytrynowy wytwarza trojakiego rodzaju sole potasowcowe, kwaśne jednometalowe i dwumetalowe. Estry również są znane.

e. Czterokarbonowe kwasy

mogą być uważane za ostateczne produkty utlenienia niektórych czterowartościowych alkoholów. Ogólny ich wzór: $C_nH_{2n-2}(COOH)_4$. Związki te najczęściej znane są w postaci estrów.

Najprostsza metoda otrzymywania tych estrów polega na działaniu jodu na sodowy związek estrów malonowych:



Inna metoda polega na kombinowaniu związku sodowego estru malonowego z chlorowcowemi pochodnemi tego estru:

$$\begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ CH.Na \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} + \begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ Cl.CH \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} = NaCl + \begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ CH \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} \!\!-\!\!\!-\!\!\!-\! \begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ CH \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array}$$

O niektórych kwasach tego szeregu wspomnimy jeszcze, omawiając sposoby wytwarzania pochodnych cykloparafinów.

15. Pentanopentole czyli pentyty i ich produkty utlenienia.

Z pośród alkanopentolów najlepiej poznano pentyty, zawierające pięć grup hydroksylowych obok pięciu atomów węgla, budowy

$$CH_2 . OH . \overset{*}{C}H . OH . CH . OH . \overset{*}{C}H . OH . CH_2 . OH.$$

Ponieważ cząsteczka takiego ciała zawiera dwa węgle asymetryczne, połączone z sobą zapomocą węgla symetrycznego, można przewidzieć 5 odmian stereochemicznych, mianowicie: dwie odmiany optycznie czynne, jedną odmianę racemiczną, przedstawiającą kombinację tamtych dwóch i dwa związki optycznie bierne skutkiem kompensacji intramolekularnej. Sposób oznaczania konfiguracji tych ciał omówimy w związku z t. zw. heksozami.

Z wyjątkiem adonitu, optycznie biernego pentytu z kompensacją wewnętrzną, wszystkie inne otrzymano sztucznie przez redukcję odpowiednich aldehydów, t. zw. pentoz.

Adonit wyosobniono z *Adonis vernalis.*

Arabity (prawo i lewoskrętne) otrzymano z arabinoz, a

Ksylity z ksyloz.

a. Pentanotetrolale lub pentozy.

Ciała należące do tej grupy są bardzo podobne do zwykłych cukrów, t. zw. heksoz, które zawierają w cząsteczce sześć atomów węgla. Chcąc podobieństwo to zaznaczyć, nazwano czterohydroksylowe aldehydy budowy

$$CH_2 . OH . \underset{*}{C}H . OH . \underset{*}{C}H . OH . \underset{*}{C}H . OH . C\begin{array}{l} \diagup O \\ \diagdown H \end{array}$$

pentozami.

Niektóre pentozy występują jako produkty rozkładu ciał zło-

żonych, wyosobnionych z organizmów roślinnych lub zwierzęcych. Inne otrzymano drogą syntetyczną.

Ponieważ w pentozach mamy trzy atomy węgla asymetrycznego, przy niesymetrycznej budowie całej cząsteczki, więc przewidzieć można istnienie $2^3 = 8$ odmian stereochemicznych.

Szczególnie ważną rolę odgrywa metoda otrzymywania pentoz z heksoz, na której wzorować się może otrzymywanie tetroz z pentoz. Metoda jest dosyć skomplikowana i polega na przemianie heksozy w odpowiedni oksym pod wpływem hydroksylaminu. Oksym heksozy poddaje się działaniu bezwodnika octowego i octanu sodowego, przyczem powstaje nitryl acetylowany, który traktowany amonjakalnym roztworem azotanu srebrowego traci kwas pruski, przemieniając się w pentozowy dwuacetamid. Ten ostatni wreszcie pod wpływem środków hydrolizujących przemienia się w pentozę:

$$\begin{array}{lclcl}
CHO & & CH{=}NOH & & CN \\
| & & | & & | \\
CH.OH & & CH.OH & & CH.O.COCH_3 \\
| & & | & & | \\
CH.OH & & CH.OH & & CH.O.COCH_3 \\
| & \rightarrow & | & \rightarrow & | \\
CH.OH & & CH.OH & & CH.O.COCH_3 \\
| & & | & & | \\
CH.OH & & CH.OH & & CH.O.COCH_3 \\
| & & | & & | \\
CH_2.OH & & CH_2.OH & & CH_2.O.COCH_3 \\
\text{heksoza} & & \text{oksym heksozy} & & \text{nitryl acetylowany}
\end{array}$$

$$\begin{array}{lclcl}
CN & & & & \\
| & & & & \\
CH.OCOCH_3 & & CH\begin{cases} NH.C_2H_3O \\ NH.C_2H_3O \end{cases} & & CHO \\
| & & | & & | \\
CH.OCOCH_3 & \rightarrow & (CH.OH)_3 & \rightarrow & (CH.OH)_3. \\
| & & | & & | \\
CH.OCOCH_3 & & CH_2.OH & & CH_2.OH \\
| & & & & \\
CH.OCOCH_3 & & & & \\
| & & & & \\
CH_2.OCOCH_3 & & & &
\end{array}$$

Poznano też metodę umożliwiającą wykonanie zadania odwrotnego, mianowicie przemiany pentozy w heksozę. Polega ona na reakcjach następujących:

$$\begin{array}{llllll} & & H & H & OH\,O \\ C\!\begin{smallmatrix}\diagup H\\ = O\end{smallmatrix} & + HCN & C\!\begin{smallmatrix}\diagup OH\\ \diagdown CN\end{smallmatrix} & C\!\begin{smallmatrix}\diagup OH\\ \diagdown COOH\end{smallmatrix} & H-C-C-H \\ | & & | & | & | \\ (CH\,.\,OH)_3 & & =(CH\,.\,OH)_3 \rightarrow & (CH\,.\,OH)_3 \rightarrow & (CH\,.\,OH)_3 \\ | & & | & | & | \\ CH_2\,.\,OH & & CH_2\,.\,OH & CH_2\,.\,OH & CH_2\,.\,OH; \end{array}$$

to znaczy: pentozę skombinowano z cyjanowodorem, wytworzony cyjanohydryn zmydlono, a wytworzony kwas zredukowano na aldehyd.

Co się tyczy ogólnych reakcyj pentoz, to na wyróżnienie zasługują następujące. Pod wpływem środków redukujących dają pentyty. Środki utleniające przemieniają je w kwasy czterohydroksykarbonowe lub trójhydroksydwukarbonowe. Roztwór alkaliczny soli miedziowych ulega pod ich wpływem redukcji. Z fenilohydrazynem wytwarzają hydrazony i osazony (por. str. 192):

$$\begin{array}{lll} CHO & H_2N\,.\,NHC_6H_5 & CH = N\,.\,NHC_6H_5 \\ | & & | \\ (CH\,.\,OH)_3 + & & = H_2O + (CH\,.\,OH)_3 \\ | & & | \\ CH_2OH & & CH_2OH \end{array}$$

hydrazon pentozy

$$\begin{array}{ll} CH = N\,.\,NHC_6H_5 & \\ | & \\ CH\,.\,OH & 2NH_2NHC_6H_5 = \\ | & \\ (CH\,.\,OH)_2 & + \\ | & \\ CH_2\,.\,OH & \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad CH = N\,.\,NHC_6H_5 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad | \\ = NH_3 + NH_2\,.\,C_6H_5 + H_2O + C = N\,.\,NHC_6H_5. \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad | \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad (CH\,.\,OH)_2 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad | \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad CH_2\,.\,OH \end{array}$$

osazon pentozy

Z hydroksylaminem dają oksymy

$$\begin{array}{lll} CHO & H_2N\,.\,OH & CH = NOH \\ | & & | \\ (CH\,.\,OH)_3 + & & = H_2O + (CH\,.\,OH)_3 \\ | & & | \\ CH_2\,.\,OH & & CH_2\,.\,OH \end{array}$$

Pod wpływem ciepłego kwasu solnego lub siarkowego dają pentozy dużo furfurolu lub alkilofurfurolu.

Pod wpływem drożdży pentozy nie ulegają fermentacji.

1. **l-Arabinoza,** najdawniej znana pentoza, wytwarza się przy gotowaniu żywicy drzew wiśniowych z rozcieńczonym kwasem siarkowym. Obok niej wytwarza się ksyloza. Przy redukcji daje l-arabit, a przy utlenianiu l-trójoksyglutarowy kwas:

$$\begin{array}{lcl}
CHO & & COOH \\
| & & | \\
CH.OH & & CH.OH \\
| & & | \\
CH.OH & \rightarrow & CH.OH. \\
| & & | \\
CH.OH & & CH.OH \\
| & & | \\
CH_2OH & & COOH
\end{array}$$

Roztwór wodny l-arabinozy skręca n a p r a w o (porównaj konfigurację cukrów).

2. **d-Arabinoza.** Otrzymano ją sztucznie przez utlenienie kwasu d-glikonowego (produkt utlenienia glikozy) wodą utlenioną w obecności octanu żelazowego:

$$\begin{array}{lclcl}
CHO & & COOH & & \\
| & & | & & \\
CH.OH & & CH.OH & & CHO \\
| & & | & & | \\
CH.OH & & CH.OH & & CH.OH \\
| & \rightarrow & | & \rightarrow & | \\
CH.OH & & CH.OH & & CH.OH \\
| & & | & & | \\
CH.OH & & CH.OH & & CH.OH \\
| & & | & & | \\
CH_2.OH & & CH_2.OH & & CH_2.OH \\
\text{d-glikoza} & & \text{d-glikonowy kw.} & & \text{d-arabinoza}
\end{array}$$

Równie łatwo otrzymać można d-arabinozę z oksymu glikozy (por. wyżej). d-Arabinoza skręca płaszczyznę polaryzowanego światła na lewo.

3. **d-l-Arabinoza** powstaje przy zmieszaniu równych ilości obu wyżej omówionych antimerów. Niekiedy występuje w moczu ludzkim, powodując zjawisko zwane pentozurją.

4. **l-Ksyloza** albo cukier drzewny. Wytwarza się obok l-ara-

binozy z żywic drzewnych. Jest składnikiem nukleoproteidu wyosobnionego z trzustki. Sztucznie otrzymano l-ksylozę przez utlenienie l-gulonowego kwasu wodą utlenioną. Płaszczyznę polaryzacji skręca na prawo.

5. **Ramnoza** jest wyższym homologiem pentozy:

$$CH_3 . (CHOH)_4 . CHO.$$

Ciało to uważano dawniej tylko za wielowartościowy alkohol i nazywano je izodulcytem. Często występuje w kombinacji z ciałami fenolowemi w roślinach w postaci ramnozydów, związków o budowie analogicznej do glikozydów (patrz niżej).

6. **Apioza**, β-hydroksymetyloerytroza

$$(CH_2 . OH)_2 . C(OH) . CH . OH . C\begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow H \end{matrix}$$

znajduje się w postaci glikozydu, *apiiny* w pietruszce.

b. Butanotetrolokarbonowe kwasy.

Pentozy przy utlenianiu dają czterohydroksylowe kwasy. Jako utleniacz najlepsze usługi oddaje woda bromowa lub rozcieńczony kwas azotowy:

$$\begin{array}{ccc} CHO & & COOH \\ | & & | \\ (CH . OH)_3 & \rightarrow & (CH . OH)_3. \\ | & & | \\ CH_2OH & & CH_2OH \end{array}$$

Czterohydroksykarbonowe kwasy tego szeregu łatwo wytwarzają wewnętrzne bezwodniki, t. zw. laktony; niektóre z tych ostatnich dają przy redukcji pentozy:

$$\begin{array}{l} CH_2 . OH . CH\text{—}CH . OH . CH\text{—}OH \\ \qquad\quad | \qquad\qquad\qquad\quad | \qquad\qquad + 2H = \\ \qquad\quad O\text{————————}CO \end{array}$$

$$= \begin{array}{l} CH_2 . OH . CH\text{—}CH . OH . CH\text{—}OH \\ \qquad\qquad\quad | \qquad\qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad OH \qquad\qquad\quad C=O. \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad | \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad H \end{array}$$

W odniesieniu do jednokarbonowego kwasu pierwszorzędnego

o pięciu atomach węgla można te związki nazwać czterohydroksy-n-walerjanowemi kwasami. Ponieważ zawierają one trzy atomy węgla asymetrycznego, więc przewidywać można teoretycznie istnienie ośmiu różnych izomerów, optycznie czynnych, nie licząc związków racemicznych. Dotychczas poznano pięć tego rodzaju kwasów. Najważniejszym jest:

1. **Kwas l-arabonowy**, powstający z l-arabinozy przez utlenienie. W podobny sposób powstają kwasy d-arabonowy, l-ribonowy, l-ksylonowy z odpowiednich pentoz.

2. **Ramnonowy** kwas powstaje w postaci laktonu $C_6H_{10}O_5$ z ramnozy.

3. **Kwas sacharynowy** $\begin{array}{l} OH \\ | \\ CH_2.OH-CH.OH-CH.OH-C-CH_3 \\ | \\ COOH \end{array}$

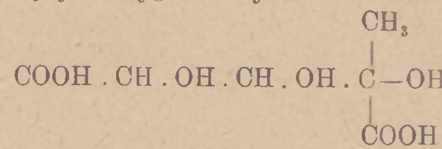
wytwarza się z glikozy i lewulozy przy dłuższem gotowaniu z mlekiem wapiennem. Lakton tego kwasu t. zw. sacharyna (punkt topl. 160°) $\begin{array}{l} OH \\ | \\ CH_2.OH.CH-CH.OH-C-CH_3 \\ | \\ O\text{———————}CO \end{array}$ ma smak gorzki. Cukier mleczny daje w podobnych warunkach izosacharynę (punkt topl. 95°) i mezosacharynę (punkt topl. 141°).

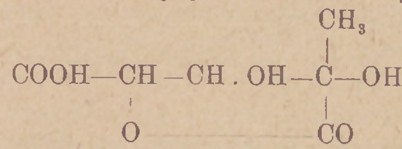
c. Trójhydroksydwukarbonowe i dwuhydroksytrójkarbonowe kwasy.

Kwasy budowy $COOH.(CH.OH)_3COOH$ mogą być uważane za produkty utlenienia pentoz. Niektóre pentozy dają się istotnie w ten sposób utleniać, n. p. l-arabinoza. Kwasy powyższej budowy noszą nazwę trójhydroksy-glutarowych. Zawierają one układy atomowe podobne w zasadzie do pentytowych (por. wyżej) i dlatego mogą występować w dwóch odmianach optycznie czynnych, jednej racemicznej i dwóch optycznie biernych, nie ulegających rozszczepieniu na czynne modyfikacje.

1. **d-Trójhydroksyglutarowy** kwas powstaje przez utlenienie d-arabinozy; w podobny sposób powstaje *l-trójhydroksyglutarowy* kwas z l-arabinozy. Oba topią się w temperaturze 127°. Przy zmie-

szaniu równych ilości tych kwasów w roztworze acetonowym otrzymuje się kwas racemiczny d,l-trójhydroksyglutarowy.

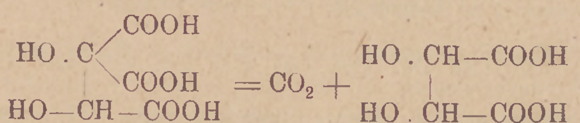
2. Kwas sacharonowy 

jest produktem utleniania sacharyny kwasem azotowym. Przeobraża się łatwo w lakton  o punkcie topliwości 145°—156°.

Metasacharyna daje przy utlenieniu kwas trójhydroksyadipinowy $C_4H_5(OH)_3(COOH)_2$.

Co się tyczy hydroksylowanych trójkarbonowych kwasów, to wiadomości o nich są skąpe.

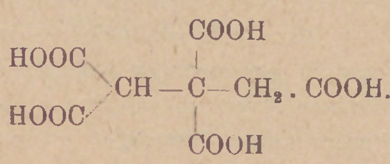
3. Kwas dezoksalowy otrzymuje się przez działanie ortęci sodowej na ester kwasu szczawiowego. Jest to ciało nietrwałe, które pod wpływem rozcieńczonych kwasów w temp. 100° rozkłada się na kwas gronowy i bezwodnik węglowy:



4. Kwas hydroksycytrynowy $C_3H_3(OH)_2 . (COOH)_3$ znajduje się w soku buraków cukrowych. Sztucznie otrzymano go z kwasu chlorocytrynowego przez gotowanie z alkaljami.

d. Kwasy alkanopentakarbonowe.

Znamy tylko nielicznych przedstawicieli tej grupy ciał. Do najlepiej zbadanych należy:

Kwas propanopentakarbonowy 

Ester tego kwasu otrzymano przez kombinowanie związku sodowego estru malonowego z estrem kwasu chloroetanotrójkarbonowego:

$$\begin{array}{l} \diagup COOC_2H_5 \\ CHNa \\ \diagdown COOC_2H_5 \end{array} + Cl\,.\begin{array}{l} \diagup COOC_2H_5 \\ C \\ \diagdown COOC_2H_5 \end{array} \!\!-\!\!-\!\!-\! CH_2\,.\,COOC_2H_5 =$$

$$= NaCl + \begin{array}{l} \diagup COOC_2H_5 \\ CH \\ \diagdown COOC_2H_5 \end{array} \!\!-\!\!-\!\! \begin{array}{l} \diagup COOC_2H_5 \\ C \\ \diagdown COOC_2H_5 \end{array} \!\!-\!\!-\!\! CH_2\,.\,COOC_2H_5.$$

16. Heksanoheksole (heksyty) i ich produkty utlenienia.

Alkohole sześciowartościowe, pochodzące od normalnego heksanu, stoją w bliskim stosunku do cukrów właściwych, podobnie jak pentyty do pentoz.

W naturze znaleziono trzy, mianowicie d-mannit, d-sorbit i dulcyt.

Alkohole tej grupy mają smak słodki, nie redukują alkalicznego roztworu soli miedziowych, ani też nie fermentują się z drożdżami. Pod wpływem słabych środków utleniających mogą być przemienione w heksozy, które pod wpływem redukcji mogą dawać odwrotnie heksyty.

Ponieważ w heksytach:

$$CH_2\,.\,OH\,.\,\overset{*}{C}H\,.\,OH\,.\,\overset{*}{C}H\,.\,OH\,.\,\overset{*}{C}H\,.\,OH\,.\,\overset{*}{C}H\,.\,OH\,.\,CH_2\,.\,OH$$

mamy cztery atomy węgla asymetrycznego, więc spodziewać się należy, wobec symetryczności cząsteczki, 10 różnych odmian stereochemicznych. (por. tabela).

Mannity. Znane są trzy odmiany: d-mannit, l-mannit i (d-l)-mannit czyli racemiczny.

1. **d-Mannit** albo mannit zwyczajny, znajduje się w licznych roślinach, szczególnie w *Fraxinus ornus*, którego soki dają po odparowaniu produkt noszący nazwę manny, z której przez ekstrakcję alkoholem można wyosobnić mannit.

Mannit krystalizuje się w igłach (w alkoholu), albo w rombowych pryzmach (w wodzie). Posiada smak słodki, a wodny jego roztwór skręca płaszczyznę polaryzowanego światła w prawo w obecności kwasu borowego.

Sztucznie otrzymano mannit przez redukcję d-mannozy i d-fruktozy, a także przy fermentacji śluzowej cukru trzcinowego.

Przy utlenieniu mannit daje d-mannozę i cukier owocowy; silniejsze środki utlenienia powodują powstawanie kwasu d-mannocukrowego i trójhydroksymasłowego.

Z pośród pochodnych mannitu zwracają uwagę estry kwasów nieorganicznych: dwuchlorohydryn mannitu $C_6H_8Cl_2(OH)_4$ powstaje przy działaniu chlorowodoru na mannit; nitromannit czyli ester azotowy $C_6H_8(ONO_2)_6$ jest analogiem nitrogliceryny i powstaje w sposób analogiczny. Pod wpływem uderzenia silnie eksploduje.

2. **l-Mannit**, otrzymany przy redukcji l-mannozy, ma własności bardzo zbliżone do d-mannitu.

3. **(d-l)-Mannit** powstaje przy redukcji racemicznego kwasu mannonowego. Jest identyczny z α-akrytem otrzymanym drogą syntetyczną (por. niżej).

4. **d-Sorbit** $C_6H_{14}O_6 + H_2O$ znajduje się w owocach jarzębiny (*Sorbus aucuparia*) i powstaje przy redukcji d-gulozy, a także, obok d-mannitu, z fruktozy.

5. **Dulcyt** otrzymano przy redukcji d-galaktozy i cukru mlecznego. Daje przy utlenieniu kwas śluzowy. Nie skręca płaszczyzny polaryzowanego światła.

a) Heksanopentolale lub heksozy.

Utlenienie jednej z dwu grup pierwszorzędnych alkoholowych lub jednej z czterech drugorzędnych sześciohydroksyheksanów prowadzi do powstawania aldehydów lub ketonów pięciowodorotlenowych, zwanych heksozami. Są to ciała odgrywające w fizjologji organizmów roślinnych i zwierzęcych bardzo ważną rolę. Ponieważ cząsteczka heksozy aldehydowej zawiera cztery węgle asymetryczne:

$$CH_2.OH.\overset{*}{C}H.OH.\overset{*}{C}H.OH.\overset{*}{C}H.OH.\overset{*}{C}H.OH.C\overset{H}{\lessdot}O,$$

więc spodziewać się należy $2^4 = 16$ różnych odmian heksozy o powyższej budowie.

Budowie heksoz ketonowych odpowiada schemat

$$CH_2.OH.\overset{*}{C}H.OH.\overset{*}{C}H.OH.\overset{*}{C}H.OH.CO.CH_2.OH,$$

zawierający tylko 3 węgle asymetryczne. Mogą zatem te ciała wystę-

pować w $2^3 = 8$ odmianach optycznie izomerycznych. Niektóre heksozy znajdują się w organizmach w postaci wolnej, albo w postaci więcej złożonych t. zw. węglowodanów, albo wreszcie w kombinacji z innemi ciałami.

Heksozy krystalizują się naogół dość trudno, rozpuszczają się łatwo w wodzie, trudno w alkoholu i innych rozpuszczalnikach organicznych. Posiadają smak słodki.

Zgodnie z ich wzorami budowy, wyżej podanemi, zachowują się po części jak alkohole, po części jak aldehydy i ketony. Alkoholowy charakter heksoz znajduje wyraz w faktach następujących. Z niektóremi zasadami nieorganicznemi, jak wodzianami potasowców, wapniowców, ołowiu, dają heksozy związki zwane *cukrzanami*. Cukrzany owe rozkładają się już pod wpływem bezwodnika węglowego, odtwarzając heksozy.

Wodory grup hydroksylowych mogą ulegać podstawieniu przez rodniki kwasów organicznych, przyczem powstają odpowiednie estry. Jednocześnie jednak zachodzi pewne przekształcenie międzycząsteczkowe atomów, świadczące o tautomerji heksoz.

Charakter aldehydowy i ketonowy heksoz udowadnia się na zasadzie reakcyj następujących. Pod wpływem środków redukcyjnych wchłaniają heksozy dwa atomy wodoru, przemieniając się w heksyty:

$$C_6H_{12}O_6 + 2H = C_6H_{14}O_6.$$

Heksozy redukują roztwory soli miedziowych i srebrowych. Pod wpływem środków utleniających przemieniają się w kwasy jedno i dwukarbonowe:

$$CH_2.OH.(CH.OH)_4.CHO \rightarrow CH_2.OH.(CH.OH)_4.COOH$$
$$CH_2.OH.(CH.OH)_4.CHO \rightarrow COOH.(CH.OH)_4.COOH.$$

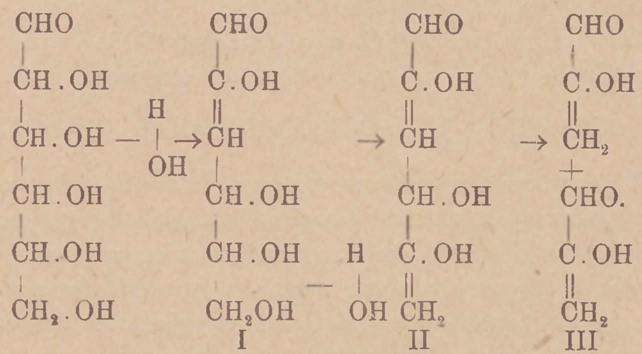
Z merkaptanami łączą się heksozy aldehydowe, t. zw. aldozy, w obecności kwasu solnego, dając merkaptale. Z hydroksylaminem dają oksymy, a z fenilohydrazynem — fenilohydrazony. Te ostatnie pod wpływem dalszego działania fenilohydrazynu przemieniają się w t. zw. osazony.

Wreszcie reagują heksozy z kwasem cyjanowodorowym, dając odpowiednie cyjanohydryny.

Na szczególną uwagę zasługuje fermentacja heksoz. Pod wpływem drożdży piwnych fermentują się następujące heksozy: d-gli-

koza, d-mannoza, d-galaktoza, d-fruktoza, dając bezwodnik węglowy i alkohol etylowy.

Proces fermentacyjny jest sprawą bardzo skomplikowaną. Nowsze badania, zwłaszcza Neuberga, rzuciły nań sporo światła i wiele przemawia za tem, że odbywa się w stadjach następujących:

a) 

Według powyższego cząsteczka glikozy traci stopniowo dwie cząsteczki wody i przemienia się w aldol metyloglioksalu II, który wreszcie rozpada się na dwie cząsteczki metyloglioksalu III, ten może też reagować w formie tautomerycznej jako ketoaldehyd $CH_3.CO.CHO$.

Aldolowy stosunek ciała II do III uwidacznia schemat następujący:

$$CH_2:C.OH.CHO + CH_2:C.OH.CHO$$

b) Utworzony metyloglioksal przeobraża się dalej, część przemienia się w glicerynę, wchłaniając wodę i dwa atomy wodoru, a część ulega utlenieniu na kwas pyrogronowy:

$CH_2:C.OH.CHO + H_2O + H_2 = CH_2.OH.CH.OH.CH_2.OH$ gliceryna

$CH_2:C.OH.CHO + O = CH_2:C.OH.COOH$ | $CH_3.CO.COOH$ | kwas pyrogronowy

c) Utworzony w poprzedniem stadjum kwas pyrogronowy ulega dekarbonizacji pod wpływem *karboksylazy*, enzymu, znajdującego się w drożdżach:

$$CH_3.CO.COOH \rightarrow CH_3.CHO + CO_2.$$

d) Wreszcie utworzony aldehyd octowy przeobraża się na sku-

tek uwodorodnienia w alkohol etylowy, a jednocześnie nowe ilości metyloglioksalu przeobrażają się w kwas pyrogronowy:

$$\begin{array}{l}CH_3.CO.CHO\\ CH_3.CHO\end{array} + \begin{array}{c}O\\ |\\ H_2\end{array} = \begin{array}{l}CH_3.CO.COOH\\ CH_3.CH_2.OH\end{array}$$

(Jestto t. zw. reakcja Canizzara, przy której z dwu cząsteczek aldehydu ogólnie wytwarza się cząsteczka kwasu i alkoholu:

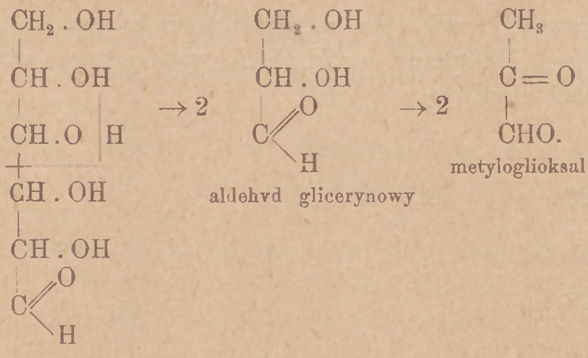
$$2CH_3.CHO + H_2O = CH_3.COOH + CH_3.CH_2.OH.)$$

Z powyższego wynika, że gliceryna musi być ubocznym produktem fermentacji, a także pewne ilości aldehydu octowego, który mógł uchronić się przed dalszem przeobrażaniem w alkohol etylowy. Z powyższem formułowaniem przebiegu procesu fermentacyjnego zgadza się spostrzeżenie, że jeżeli fermentację prowadzić będziemy w warunkach uniemożliwiających uwodorodnienie się aldehydu octowego, wówczas alkohol etylowy nie powstaje t. j. faza d) w powyższem zestawieniu nie zachodzi, a utleniająca i uwodorodniająca rola fazy d) przenosi się wyłącznie na metyloglioksal, wciąż z glikozy powstający, powodując tworzenia się gliceryny i kwasu pyrogronowego, który z kolei ulega dekarbonizacji.

Niemożność uwodorodniania się aldehydu octowego uzyskuje się przez wykonywanie procesu fermentacyjnego w obecności kwaśnego siarczynu sodowego, który, jak wiadomo, wiąże aldehyd octowy:

$$CH_3.C\begin{array}{l}\diagup O\\ \diagdown H\end{array} + \begin{array}{c}H\\ |\\ OSO_2.Na\end{array} = CH_3.C\begin{array}{l}\diagup OH\\ -OH\\ \diagdown SO_2Na\end{array}$$

Wynik ten jest z punktu widzenia praktycznego doniosły. można bowiem według woli otrzymywać z glikozy zapomocą fermentacji drożdżowej albo alkohol etylowy albo glicerynę. Nadmienić należy, że niektórzy przyjmują, iż w pierwszem stadjum fermentacji drożdżowej glikoza ulega rozkładowi na aldehyd glicerynowy, który tracąc wodę daje metyloglioksal przeobrażający się dalej jak opisano wyżej:



Powyższe schematy nie uwzględniają jeszcze znaczenia kwasu fosforowego, względnie połączeń jego z cukrami, w procesie fermentacyjnym. Od czasu gdy wykazano (A. Wróblewski) podniecający wpływ fosforanów na proces fermentacyjny, sprawą tą zajmowano się i wykazano, że tworzenie się połączeń cukrów z kwasem fosforowym jest integralną częścią procesu fermentacyjnego.

Pod wpływem pewnych pleśni ulegają heksozy, podobnie jak cukier mleczny, rozkładowi na kwas mleczny:

$$C_6H_{12}O_6 = 2C_3H_6O_3.$$

Inne drobnoustroje powodują powstawanie kwasu masłowego:

$$C_6H_{12}O_6 = C_4H_8O_2 + 2CO_2 + 2H_2.$$

Oprócz tego zauważono fermentację cytrynową, przy której z glikozy wytwarza się kwas cytrynowy, i śluzową, gdy powstają ciała natury śluzowatej.

α. Aldoheksozy.

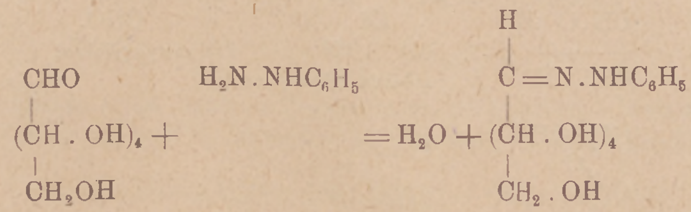
Mannoza $C_6H_{12}O_6$ jest aldehydem mannitu. Istnieje w trzech odmianach, odpowiadających trzem mannitom.

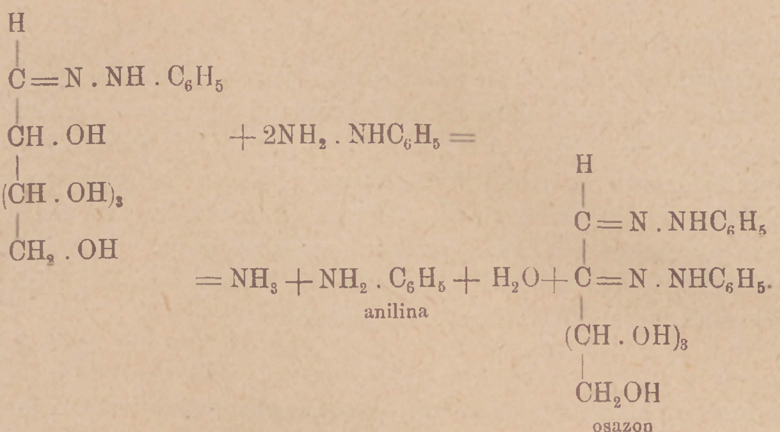
1. **d-Mannoza** powstaje przy utlenianiu d-mannitu, obok d-fruktozy. W stanie gotowym znajduje się w bulwach salepu. Najłatwiej można ją otrzymać z t. zw. cellulozy rezerwowej czyli semininy.

d-Mannoza fermentuje się z drożdżami i redukuje roztwór alkaliczny soli miedziowych. Pod wpływem alkaljów przemienia się częściowo w d-glikozę i d-fruktozę.

Z fenilohydrazynem daje fenilohydrazon o punkcie topliwości

195°, który pod wpływem nadmiaru fenilohydrazynu przemienia się w osazon, identyczny ze związkiem wytwarzanym w analogiczny sposób przez d-glikozę:





W drugiem powyżej sformułowanem stadjum reakcji zachodzi więc utlenienie grupy CH . OH, sąsiadującej z układem fenilohydrazynowym, a jednocześnie część fenilohydrazynu redukuje się na anilinę.

Z hydroksylaminem daje d-mannoza oksym, a pod wpływem utleniającego działania bromu daje kwas d-mannonowy.

2. l-Mannoza jest antimerem d-mannozy. Otrzymano ją przez redukcję laktonu kwasu l-mannonowego.

3. (d,l) Mannoza, czyli mannoza racemiczna, powstaje przy utlenieniu α-akrytu, który jest identyczny z (d,l) mannitem.

Glikoza może być uważana za aldehyd sorbitu i istnieje, podobnie jak mannoza, w trzech odmianach.

4. d-Glikoza, dekstroza, cukier gronowy znajduje się w sokach słodkich wielu roślin i w miodzie. W niektórych stanach patologicznych występuje w moczu.

W wodzie lub rozwodnionym alkoholu krystalizuje się z jedną

cząsteczką wody w postaci drobnych igiełek o punkcie topliwości 86°. W alkoholu metylowym krystalizuje się w stanie bezwodnym i topi się wówczas w 146°.

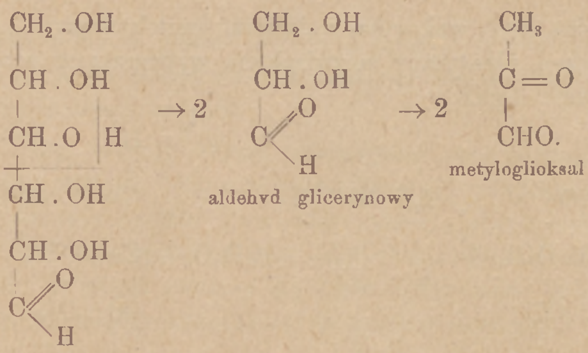
Wodny roztwór skręca płaszczyznę polaryzowanego światła w prawo. Świeżo przygotowane roztwory skręcają płaszczyznę polaryzowanego światła dwa razy silniej $[\alpha]_D = 106^0$ niż stare $[\alpha]_D = 52{\cdot}5^0$ dają więc zjawisko multirotacji. Multirotacja (birotacja) roztworów świeżych niweczy się przez ogrzewanie i polega prawdopodobnie na międzycząsteczkowych przekształceniach.

Z fenilohydrazynem glikoza daje dwa różne fenilohydrazony; dotychczas nie wiadomo na czem polega izomerja tych dwu ciał Pod wpływem nadmiaru fenilohydrazynu oba te fenilohydrazony przemieniają się w glikosazon, który krystalizuje się w żółtych, w wodzie bardzo trudno rozpuszczalnych igiełkach o punkcie topliwości 204°. Glikosazon skręca płaszczyznę polaryzowanego światła na lewo. Pod wpływem stężonego kwasu solnego glikosazon ulega rozszczepieniu, przyczem regenerują się dwie cząsteczki fenilohydrazynu i wytwarza się nowe ciało, t. zw. glikoson:

$$\begin{array}{l} HC = N.NHC_6H_5 \\ | \\ C = N.NHC_6H_5 \\ | \\ (CH.OH)_3 \\ | \\ CH_2OH \end{array} + 2HOH = 2NH_2.NHC_6H_5 + \begin{array}{l} CHO \\ | \\ CO \\ | \\ (CH.OH)_3 \\ | \\ CH_2.OH \end{array}$$

t. j. ciało, które jednocześnie jest ketonem i aldehydem. Ponieważ związek ten reaguje łatwo z o-fenilendwuaminem, odczynnikiem na takie dwuketony lub aldehydoketony, w których grupy karbonilowe sąsiadują ze sobą, wnosić trzeba, że wzór powyższy trafnie oddaje jego budowę i że w glikosazonie istotnie dwa układy fenilohydrazynowe trzymają się dwóch atomów węgla obok siebie stojących, przyczem jeden z nich, pochodząc od grupy aldehydowej, musi znajdować się na początku układu węglowego.

Co się tyczy budowy glikozy w szczegółach, a przedewszystkiem dowodu, że jest pochodną normalnego heksanu, to prowadzono go w sposób następujący. Glikoza, podobnie jak każdy aldehyd reaguje z cyjanowodorem, dając cyjanohydryn:



glikoza — aldehyd glicerynowy — metylglioksal

Powyższe schematy nie uwzględniają jeszcze znaczenia kwasu fosforowego, względnie połączeń jego z cukrami, w procesie fermentacyjnym. Od czasu gdy wykazano (A. Wróblewski) podniecający wpływ fosforanów na proces fermentacyjny, sprawą tą zajmowano się i wykazano, że tworzenie się połączeń cukrów z kwasem fosforowym jest integralną częścią procesu fermentacyjnego.

Pod wpływem pewnych pleśni ulegają heksozy, podobnie jak cukier mleczny, rozkładowi na kwas mleczny:

$$C_6H_{12}O_6 = 2C_3H_6O_3.$$

Inne drobnoustroje powodują powstawanie kwasu masłowego:

$$C_6H_{12}O_6 = C_4H_8O_2 + 2CO_2 + 2H_2.$$

Oprócz tego zauważono fermentację cytrynową, przy której z glikozy wytwarza się kwas cytrynowy, i śluzową, gdy powstają ciała natury śluzowatej.

α. Aldoheksozy.

Mannoza $C_6H_{12}O_6$ jest aldehydem mannitu. Istnieje w trzech odmianach, odpowiadających trzem mannitom.

1. **d-Mannoza** powstaje przy utlenianiu d-mannitu, obok d-fruktozy. W stanie gotowym znajduje się w bulwach salepu. Najłatwiej można ją otrzymać z t. zw. cellulozy rezerwowej czyli semininy.

d-Mannoza fermentuje się z drożdżami i redukuje roztwór alkaliczny soli miedziowych. Pod wpływem alkaljów przemienia się częściowo w d-glikozę i d-fruktozę.

Z fenilohydrazynem daje fenilohydrazon o punkcie topliwości

$$C_5H_{11}O_5 . C\begin{cases}O\\H\end{cases} + H . CN = C_5H_{11}O_5 . C\begin{cases}OH\\H\\CN\end{cases}$$

Cyjanohydryn ów daje po zmydleniu grupy cyjanowej odpowiedni kwas:

$$C_5H_{11}O_5 . C\begin{cases}OH\\H\\CN\end{cases} + \frac{HOH}{H_2O} = NH_3 + C_5H_{11}O_5 . C\begin{cases}OH\\H\\COOH\end{cases} .$$

Kwas ten wreszcie daje pod wpływem silnych środków redukujących, jak jodowodór, kwas $C_6H_{13} . COOH$, który okazał się identycznym z kwasem normalnym heptanowym (heksanokarbonowym) budowy

$$CH_3 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . COOH.$$

Fakt ten stoi w zgodzie z twierdzeniem, że glikoza jest pochodną normalnego heksanu, a także, że jest aldehydem, a nie ketonem. W ostatnim bowiem przypadku przyłączenie cyjanowodoru nie mogłoby przedłużyć łańcucha węglowego w normalny sposób. Pod wpływem środków redukujących d-glikoza daje d-sorbit, a pod wpływem utleniających kwas d-glikonowy i d-cukrowy:

$$C_6H_{12}O_6 + O = CH_2 . OH . (CH . OH)_4 . COOH$$

kwas glikonowy

$$CH_2 . OH . (CH . OH)_4 . CHO \rightarrow COOH . (CH . OH)_4 . COOH$$

kwas cukrowy

Alkaliczne roztwory miedzi przemieniają glikozę w kwas mrówkowy, szczawiowy, tartronowy, mleczny, glicerynowy i pyrokatechinę. Alkalja wreszcie w temperaturach zwykłych przemieniają ją częściowo w mannozę i fruktozę.

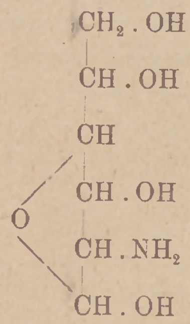
5. **l-Glikoza** — antimer zwykłej glikozy, otrzymuje się przez redukcję laktonu kwasu l-glikonowego. Skręca płaszczyznę polaryzowanego swiatła w lewo, podczas gdy jej osazon skręca w prawo.

6. **(d,l)-Glikoza**, glikoza racemiczna powstaje przy zmieszaniu równych ilości obu antimerów.

7. **d-Glikozamin**, zwany też chitozaminem, wytwarza się przy hydrolitycznym rozkładzie chityny i celulozy grzybów (*Boletus edulis*). Budowa tego związku odpowiada wzorowi:

$$CH_2 . OH . (CHOH)_3 . CHNH_2 . CHO$$

względnie



8. Gulozy występują, podobnie jak poprzednie aldozy, w trzech odmianach. Znane są mianowicie d-guloza, l-guloza i (d, l)-guloza. Gulozy nie ulegają fermentacji pod wpływem drożdży.

9. Galaktozy mogą być uważane za aldehydy dulcytów.

d-Galaktoza skręca płaszczyznę polaryzowanego światła w prawo, ulega fermentacji pod wpływem drożdży. Powstaje przy hydrolizie cukru mlecznego. Galaktosazon topi się w temp. 193°.

l-Galaktoza antimer poprzedniej, wytwarza się przy redukcji kwasu l-galaktonowego.

(d.l)-Galaktoza powstaje przy zmieszaniu równych ilości dwu poprzednich antimerów.

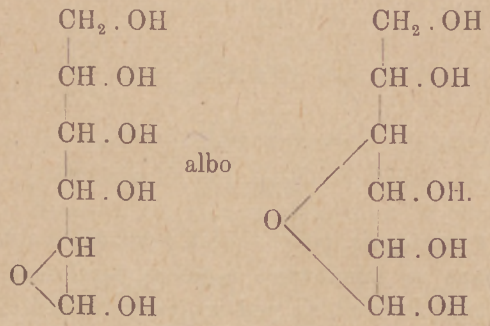
b. Tautomerja aldoz, ich estry i etery.

Aczkolwiek szereg reakcyj aldoz przemawia za wzorem aldehydowym $CH_2 . OH . (CHOH)_4 . CHO$, poznano też dwie, które z tak pojmowaną budową w zgodzie nie stoją. Są to reakcje prowadzące do alkilowych i acylowych pochodnych aldoz.

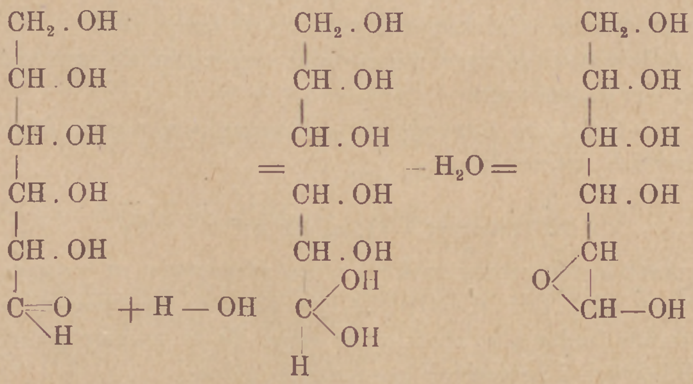
Aldozy ogrzewane z bezwodnikiem octowym w obecności octanu sodowego przemieniają się w pięcioacetylowe pochodne, które jednak nie mają już charakteru aldehydowego, budowy ich zatem nie można przedstawiać zapomocą schematu:

$$\begin{array}{l} CH_2 . OCOCH_3 \\ | \\ (CH . OCOCH_3)_4 . \\ | \\ C{=}O \\ | \\ H \end{array}$$

Chcąc tę niezgodność wytłumaczyć przyjmuje się, że aldozy są związkami tautomerycznemi, reagującemi w myśl dwu wzorów budowy, jednego aldehydowego, a drugiego t. zw. etylenotlenowego lub γ-tlenkowego:



Przemiany pierwszego w drugi tłumaczy się w sposób następujący:



to znaczy przypuszcza się, że aldoza naprzód wchłania cząsteczkę wody, która jednak wydziela się zaraz ponownie, dając wiązanie etylenotlenowe. Odwrotnie, związek tlenkowy wchłania wodę, którą potem wydziela dając aldehyd.

W myśl nowszych poglądów na tautomerję związki t. zw. tautomeryczne zawdzięczają zdolność reagowania w myśl dwu wzorów konstytucyjnych tej okoliczności, że są to ciała bardzo zmienne, które istotnie występują w dwu formach, znajdujących się w stanie równowagi. Przeobrażanie się jednej formy w drugą odbywa się szczególnie łatwo w stanach płynnych lub w roztworach. Ciała stałe

zapewne występują tylko w jednej postaci i, o ile mają zdolność wytwarzania form tautomerycznych, przemianie takiej ulegają dopiero w chwili rozpuszczania ich w rozpuszczalnikach. Dotychczas nie ma pewności jaki wzór odpowiada aldozom w stanie stałym; niektóre fakty przemawiają jednak za tem, że wzorem tym musi być etylenotlenowy. Proces zatem rozpuszczania n. p. glikozy w wodzie rozumiećby należało tak, że glikoza etylenotlenowa daje naprzód roztwory ciała niealdehydowego, skręcającego płaszczyznę polaryzacji bardzo silnie, a następnie przeobraża się stopniowo w ciało aldehydowe tak długo, aż nastąpi pewna równowaga pomiędzy oboma układami, charakteryzująca się słabszem działaniem na światło polaryzowane (multirotacja). Za tym poglądem przemawia ta okoliczność, że ciała z układami atomowemi pierścieniowemi (układ etylenotlenowy) skręcają płaszczyznę polaryzowanego światła silniej, aniżeli ciała z łańcuchami otwartemi (por. niżej).

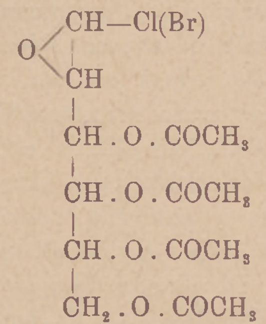
Estry zatem aldoz należy formułować zapomocą ogólnego wzoru:

$$
\begin{array}{l}
\quad CH_2OCOC_nH_{2n+1} \\
\quad | \\
\quad {}^*CH \,.\, OCOC_nH_{2n+1} \\
\quad | \\
\quad {}^*CH \,.\, OCOC_nH_{2n+1} \\
\quad | \\
\quad {}^*CH \,.\, OCOC_nH_{2n+1} \\
\quad | \\
\diagup {}^*CH \\
O \quad | \\
\diagdown {}^*CH \,.\, OCOC_nH_{2n+1}
\end{array}
$$

Wzór ten, jak łatwo można zrozumieć, zawiera w porównaniu z wzorem aldehydowym o jeden atom węgla asymetrycznego więcej aniżeli aldehydowy. Przybył mianowicie piąty węgiel asymetryczny końcowy. Chociaż więc przy procesie acylowania konfiguracja węgli asymetrycznych już w cząsteczce cukru istniejących zmianie zupełnie nie ulega, to następstwem utworzenia się nowego węgla asymetrycznego musi być wytwarzanie się dwóch izomerycznych acylowych pochodnych. Wniosek ten istotnie potwierdza się przez spostrzeżenia; glikoza daje mianowicie dwie *pięcioacetyloglikozy*, które odróżnia się jako α (punkt topl. 112°) i β (punkt topl. 131°) odmianę.

Ważne są też związki powstające przez działanie chlorków

kwasowych na aldozy, szczególniej na glikozę. Otrzymuje się n. p. aceto-chloro-glikozę lub aceto-bromo-glikozę o budowie:

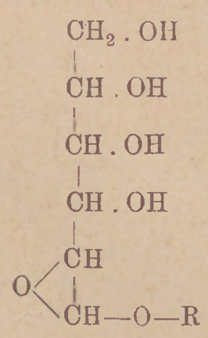


które również istnieją w dwóch odmianach stereochemicznych i które pod wpływem octanu srebrowego przemieniają się w odpowiednie pięcio-acetylo-glikozy.

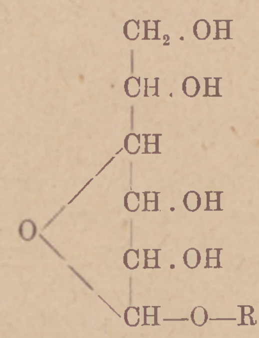
Analogicznie, jak acylowe pochodne aldoz, zbudowane są alkilowe pochodne, które wytwarzają się łatwo przy działaniu chlorowodoru na alkoholowe roztwory aldoz. Ciała te noszą nazwę *glikozydów*:

$$C_6H_{12}O_6 + HO \,.\, CH_3 = H_2O + C_6H_{11}O_6 \,.\, CH_3.$$

Budowa tych ciał odpowiada ogólnemu wzorowi:



albo



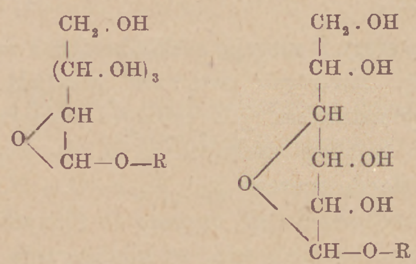
to znaczy, że nie zawierają one wolnego układu aldehydowego [1]).

---

[1]) Zasadniczy ten dla budowy glikozydów fakt stwierdził po raz pierwszy autor niniejszego podręcznika i zaproponował wzór budowy glikozydów, który obecnie jest powszechnie w użyciu. Z pomiędzy dwóch wzorów głównie zasługujących na uwagę:

Glikozydy oczywiście istnieją w dwóch odmianach stereochemicznych n. p. *α-metyloglikozyd* (punkt topl. 145°) i *β-metyloglikozyd* (punkt topl. 107°).

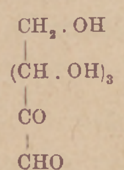
Inna metoda otrzymywania glikozydów, szczególnie takich, w których R (patrz wyżej) jest rodnikiem cyklowym, polega na kombinowaniu soli potasowej związku hydroksylowego owego rodnika z aceto-chloro-glikozą, przyczem jednocześnie często ma miejsce odszczepienie grup acetylowych:



I II

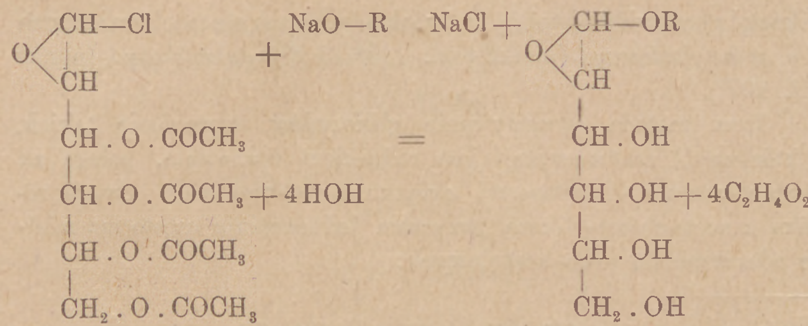
pierwszemu dał pierwszeństwo.

Nowsze badania nad t. zw. glikozonami Pictet a (1920) wskazują jednak na to, że wiązanie γ-tlenkowe, jakie wykazuje wzór II glikozydów jest prawdopodobniejsze. Ostatecznego rozwiązania tej sprawy po metodach wyłącznie chemicznych spodziewać się atoli nie możemy. Jest nadzieja, że definitywny rezultat da się uzyskać zapomocą badań absorbcji powodowanej przez różne typy tlenowych połączeń w nadfiołkowej części widma, a także szczegółowego badania zjawiska birotacji. Na uwagę zasługuje n. p. fakt, że związki w których wiązanie I jest nie do pomyślenia jak n. p. glikoson:



nie daje zjawiska multirotacji.

Doniosły wniosek autora niniejszego, że budowa glikozydów zniewala do formułowania w podobny sposób samej glikozy, zwalczany pierwotnie bardzo stanowczo przez E. Fischera, został pod koniec jego życia przez tego badacza przyjęty.



Glikozydy szeregu β ulegają rozkładowi pod wpływem enzymu zwanego *emulsyną*. *Inwertyna* natomiast rozkłada glikozydy szeregu α. Glikozydy naturalne, jak arbutyna, salicyna i i. są glikozydami, które na zasadzie zachowania się do wspomnianych obu enzymów zalicza się do szeregu β.

Owe różne zachowanie się enzymu do różnych przestrzennych izomerów tłumaczy Fischer tem, że konfiguracje reagujących ciał muszą być dopasowane na podobieństwa klucza do zamku. Tylko wówczas osiągnięte jest niejako dostateczne zbliżenie reagujących cząstek materji, a następstwem przemiana chemiczna.

1. **Arbutyna** jest glikozydem hydrochinonu (p-dwuhydroksybenzenu)

$$C_6H_{11}O_5—O—C_6H_4 . OH$$

Znajduje się w liściach dzikiego wina (*Arbutus uva ursi*).

2. **Salicyna**, znajdujące się w korze i liściach wierzb (*Salix helix*) i topoli (*Populus*) jest glikozydem alkoholu salicylowego:

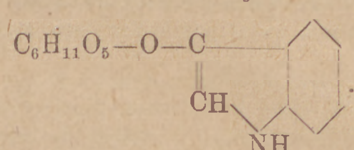
$$C_6H_{11}O_5—O . C_6H_8 . CH_2 . OH$$

3. **Eskulina** jest glikozydem 4, 5-dwuoksy- 1, 2-kumaryny:

$$C_6H_{11}O_5—O . C_9H_4O_2 . OH$$

Występuje w liściach kasztana (*Aesculus hippocastanum*).

4. **Indykan roślinny** jest glikozydem indoksylu:



Jest składnikiem *Indigofera tinctoria*. Ulega bardzo łatwo

rozkładowi dając indoksyl, który z kolei pod wpływem tlenu powietrza przemienia się w indygotynę.

5. **Kwas rubierytrynowy** jest glikozydem korzeni marzany farbiarskiej (*Rubia tinctorum*); zawiera dwie cząsteczki glikozy i alizarynę na które się rozkłada pod wpływem czynników hydrolitycznych, a także enzym *erytrozym*, zawarty w korzeniach tej rośliny.

6. **Amigdalina** należy do glikozydów dających przy rozszczepieniu 3 różne ciała, mianowicie glikozę, aldehyd benzoesowy i kwas pruski

$$C_{20}H_{27}NO_{11} + 2H_2O = 2C_6H_{12}O_6 + C_6H_5.CHO + HCN$$

Budowę tego glikozydu, występującego w gorzkich migdałach, pestkach czereśni i śliw, przedstawiają zapomocą wzoru:

$$C_6H_{11}O_5-O-C_6H_{10}O_5-O-\underset{\displaystyle CN}{\underset{|}{CH}}-C_6H_5$$

czyli uważają za dwuglikozyd cyjanohydrynu aldehydu benzoesowego $C_6H_5.CH(OH).CN$.

7. **Synalbina** glikozyd znajdujący się w gorczycy jest ciałem nader skomplikowanem. Przy rozkładzie hydrolitycznym daje glikozę, kwas siarkowy, izosiarkocyjanian parahydroksybenzylu, kwas synopinowy i cholinę. Ciała te są połączone z sobą prawdopodobnie według następującego schematu:

$$\underbrace{HO.C_6H_4.CH_2.N:}_{I}C\overbrace{.O.SO_2}^{II}.O.\overbrace{C_6H_2(OCH_3)_2.CH:CH.CO}^{IV}.$$

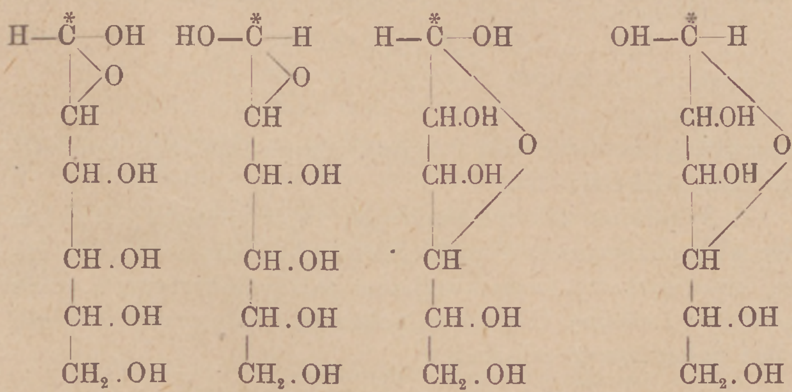
$$\underbrace{S.C_6H_{11}O_5}_{III}$$

$$\underbrace{O.CH_2.CH_2.\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{N(CH_3)_3}}}_{V}$$

w którym I oznacza resztę izosiarkocyjanianu p-hydroksybenzylu
„ II „ resztę kwasu siarkowego
„ III „ resztę glikozy
„ IV „ resztę kwasu synapinowego
„ V „ resztę choliny.

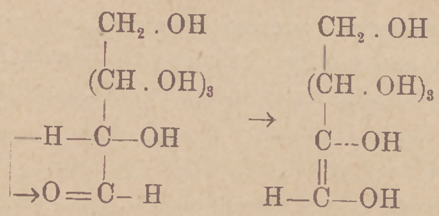
Mannozydy są mniej zbadane, natomiast znamy szereg *pentozydów*, wśród których szczególnie interesujące są pentozydy flawonów. Ważny fizjologicznie *galaktozyd* spotkano w substancji mózgowej.

Wykrycie budowy glikozydów i stwierdzenie przez Tanret'a trzech krystalicznych odmian d-glikozy, jak również własności multirotacji cukru i tautomerji pozwala na utworzenie prawdopodobnego poglądu na stan tego ciała w wodnych roztworach. Okoliczność, że świeże roztwory d-glikozy skręcają płaszczyznę polaryzowanego światła prawie dwa razy silniej jak stare, każe przypuszczać (por. str. 193), że pierwotna forma jest α- lub γ-tlenkowa, a nie aldehydowa:



A ponieważ w tak pomyślanej cząsteczce węgiel * jest asymetryczny, więc należy się spodziewać drugiej formy d-glikozy, również tlenkowej budowy, z węglem pierwszym o konfiguracji wprost przeciwnej. Dwie te postacie glikozy zapewne przemieniają się łatwo jedno w drugą, a ponadto każda z nich dąży do utworzenia układu aldehydowego, tak iż w starszych roztworach glikozy znajduje się mieszanina trzech ciał, mianowicie dwu różnych stereochemicznych izomerów α- lub γ-tlenków i aldehyd. Stałe skręcanie starszych roztworów glikozy jest wypadkową oddziaływania trzech tych cząsteczek na płaszczyznę polaryzowanego światła.

W razie większej koncentracji jonów hydroksylowych (np. po dodaniu ługu sodowego) zachodzi jeszcze dalsza przemiana: forma aldehydowa przekształca się w formę *enolową*:

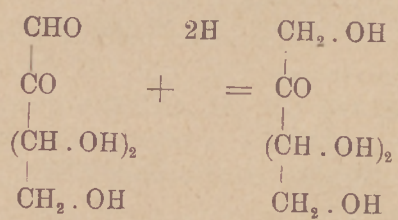


z której powstać może mannoza i fruktoza, dzięki czemu alkaliczne roztwory glikozy zawierają wszystkie te trzy cukry w stanie równowagi.

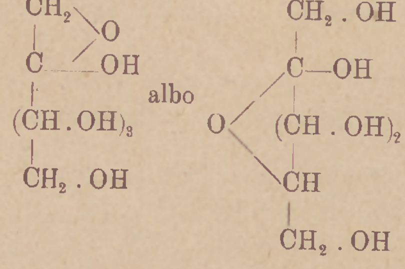
c. Ketoheksozy.

Fruktozy znane są we wszystkich teoretycznie przewidzianych odmianach.

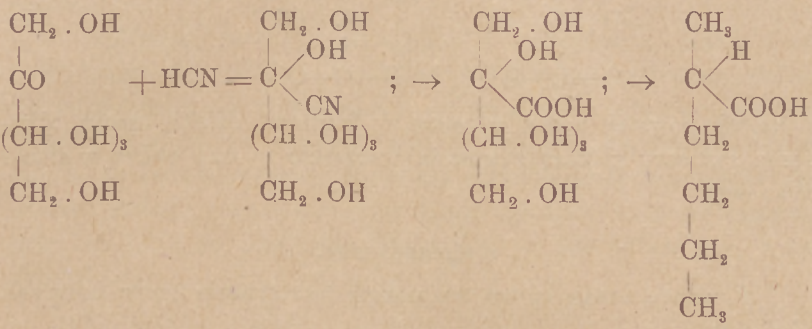
1. **d-Fruktoza** (d-lewuloza) znajduje się w owocach słodkich. Wyrabia się ją najczęściej z cukru trzcinowego, który przy rozkładzie hydrolitycznym daje glikozę i fruktozę, albo jeszcze lepiej z inuliny, węglowodanu skomplikowanego, który pod wpływem działania kwasu solnego wytwarza wyłącznie lewulozę. Na uwagę zasługuje przemiana d-glikozy przez glikosazon w d-fruktozę; d-glikosazon (powstający także z d-mannozy) daje pod wpływem stężonego kwasu solnego oson, który przy redukcji przemienia się w fruktozę:



Obok wzoru ketonowego uwzględnić trzeba wzory tautomeryczne:



Zgodnie z powyższym wzorem lewuloza daje pod wpływem kwasu pruskiego cyjanohydrynę, która po zmydleniu i zredukowaniu jodowodorem wytwarza kwas metylo-n-butylo-octowy:



Konfiguracja fruktozy jest w zasadzie taka sama, jak d-glikozy (patrz wyżej).

d-Fruktoza skręca płaszczyznę polaryzowanego światła w lewo $[\alpha]_D = -71{\cdot}4^0$. Pod wpływem alkaljów fruktoza przemienia się częściowo w d-glikozę i d-mannozę. Przy ogrzewaniu z kwasem szczawiowym pod ciśnieniem daje hydroksy-metylo-furfurol.

2. **(d,l)-Fruktoza**, czyli fruktoza racemiczna, nosi też nazwę α-akrozy. Jest to mieszanina, którą otrzymać można sztucznie i dlatego w historji cukrów odgrywa ważną rolę.

Najlepsza metoda otrzymywania α-akrozy polega na kondensacji aldehydu glicerynowego $CH_2 . OH . CH . OH . CHO$ z dwuhydroksyacetonem $CH_2 . OH$ $CO . CH_2 . OH$. Analogiczny produkt otrzymał poraz pierwszy Butlerow z trójhydroksymetylenu, produktu polimeryzacyjnego aldehydu mrówkowego $(CH_2O)_3$ pod wpływem wodzianu wapniowego.

3. **l-Fruktoza** pozostaje jako produkt niefermentujący się przy działaniu drożdży na α-akrozę, przyczem d-fruktoza zużywa się w zupełności.

4. **d-Sorboza** powstaje z d-sorbitu pod wpływem *Bacterium xylinum*.

d. Konfiguracja aldoz, ketoz i odpowiednich alkoholów.

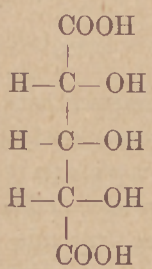
Wyznaczenie wzorów konfiguracyjnych dla poszczególnych aldoz jest zadaniem trudnem i skomplikowanem. Nie możemy na tem miejscu omówić szczegółowo całego wywodu, który umożliwił

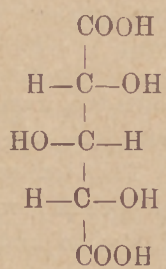
rozwiązanie tego zadania, ograniczymy się tylko do zaznaczenia etapów najważniejszych. Wzory konfiguracyjne nie mają oczywiście wartości absolutnej, umożliwiają jedynie rozróżnianie różnych izomerów przestrzennych przy dowolnym wyborze schematu konfiguracyjnego jednego z nich. Z chwilą jednak dokonania takiego wyboru wszelkie inne schematy mają moc obowiązującą.

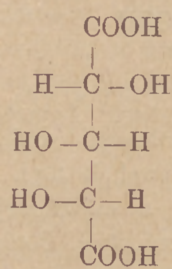
Konfigurację aldoz można nawiązać do konfiguracji stosunkowo tak prostych ciał, jakiemi są kwasy trójhydroksyglutarowe budowy:

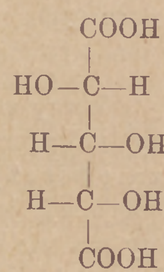
COOH . CH . OH . CH . OH . CH OH . COOH.

Związkom tym mogą odpowiadać następujące cztery schematy:

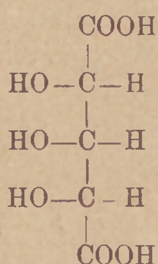

I

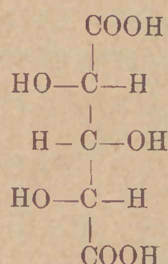

II


III


IV

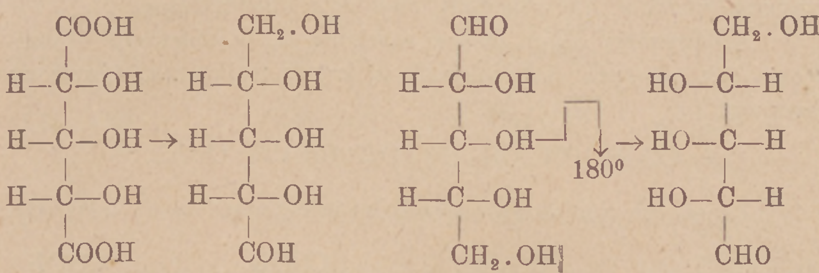
Możnaby wprawdzie w pierwszej chwili myśleć jeszcze o dwu następujących:


V


VI

ale bliższe zastanowienie się przekona, że konfiguracja V jest identyczną z I, a VI z II. gdyż obracając wzory V i VI o 180° w płaszczyźnie otrzyma się wzory I i II. Dwa te ostatnie wzory przedstawiają kwasy trójhydroksyglutarowe optycznie bierne, skutkiem kompensacji wewnętrznej działań węgli asymetrycznych; wzory III i IV przedstawiają budowę dwóch antimerów optycznie czynnych.

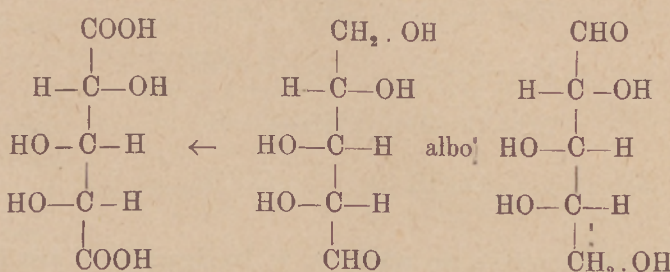
Kwasy powyższe można skoordynować z pentozami, uważając je za produkty utlenienia tych ostatnich. Kwas I w ten sposób prowadzi do dwu pentoz, które nie mogą być z sobą identyczne, albowiem wzory ich nie stają się identyczne przy obróceniu w płaszczyźnie o 180°.



I VII VIIIa VIIIb

Wzory zatem VII i VIII b odpowiadają dwu antimerom pentozy, które przy utlenieniu dają kwas trójoksyglutarowy optycznie bierny o punkcie topl. 152°. Fakt ten przy wyznaczeniu konfiguracji jednej z najważniejszych pentoz, mianowicie arabinozy, ma wielką doniosłość. Ponieważ bowiem arabinoza przy utlenieniu daje kwas trójoksyglutarowy optycznie czynny, więc wzory VII i VIIIb w każdym razie nie mogą odpowiadać jej konfiguracji.

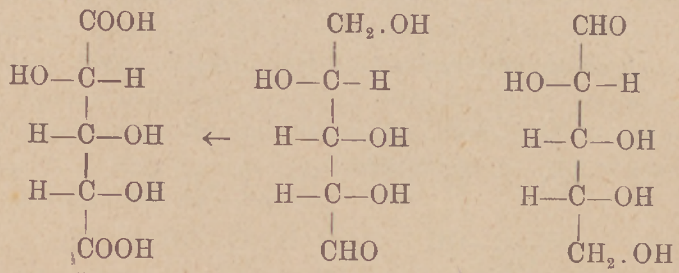
Rekonstrukcja zatem konfiguracji arabinozy musi być wykonana z pomocą wzorów III lub IV kwasów oksyglutarowych. Wzór III mógł powstać przez utlenienie następujących dwóch układów:



III IX X

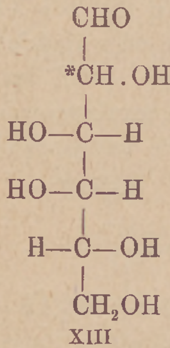
które, jak widzimy, nie są ani identyczne, ani też nie stoją w takim stosunku jak przedmiot do swego odbicia w zwierciadle i które więc nie mogą przedstawiać antimerów. W podobny sposób dochо-

dzimy do dwóch innych konfiguracyjnych schematów, posługując się wzorem IV:



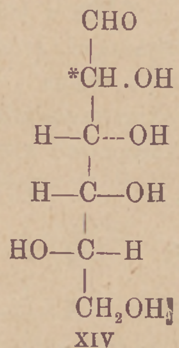
IV XI XII

Porównanie teraz konfiguracji XI, XII z IX i X przekona, że IX i XI przedstawiają dwa antimery, skręcające płaszczyznę polaryzowanego światła w równym stopniu w różne strony, podobnie też X i XII. Każda z tych dwu par antimerów mogłaby więc przedstawiać konfigurację d- i l-arabinozy. Rozstrzygnięcie na korzyść jednej lub drugiej pary umożliwiają fakty następujące. Zwykła arabinoza daje przy syntezie cyjanohydrynowej mieszaninę glikozy i mannozy, które z kolei przy utlenieniu dają optycznie czynne kwasy, mianowicie pierwsza kwas cukrowy, a druga kwas mannocukrowy. W przypuszczeniu, że arabinozom odpowiada para wzorów IX i XI, konfiguracja powstających heksoz odpowiadałaby wzorom (po obróceniu o 180°):



XIII

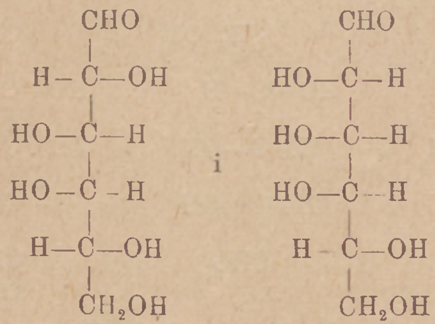
względnie



XIV

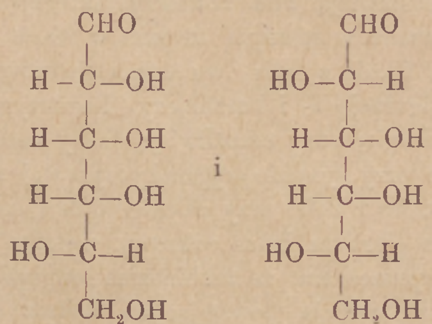
w których nie uwzględniono jednak jeszcze tej okoliczności, że następstwem syntezy cyjanohydrynowej jest powstanie dodatkowego węgla asymetrycznego, oznaczonego *, a zatem także dwóch odmian przestrzennych, w których układ atomów koło owego węgla jest

wręcz przeciwny. Ciało zatem XIII w rzeczywistości powstanie w dwóch odmianach:



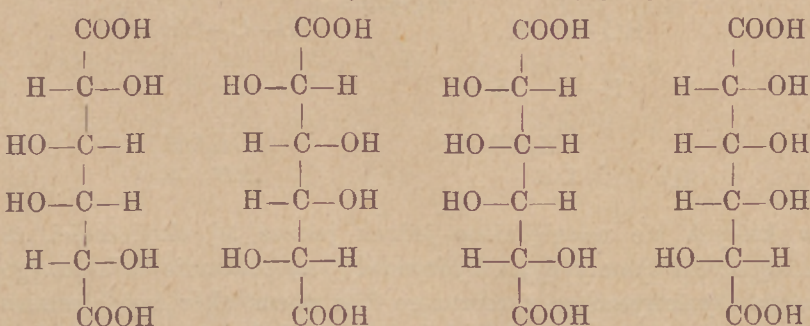
XIIIa XIIIb

a ciało XIV w odmianach:



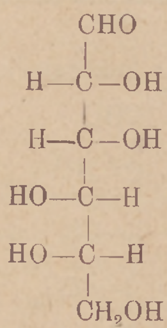
XIVa XIVb

gdzie XIVb i XIIIa z jednej strony, a XIIIb i XIVa z drugiej strony są antimerami. Jedna z tych par odpowiadałaby antimerom: d- i l-glikozy. a druga: d- i l-mannozy. Jeżeli ten wniosek jest słuszny, w takim razie utlenienie tak formułowanych glikoz i mannoz da dwukarbonowe kwasy o budowie następującej:

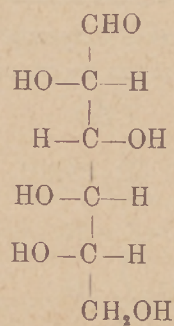


(XV z XIIIa) (XVI z XIVb) (XVII z XIIIb) (XIX z XIVa)

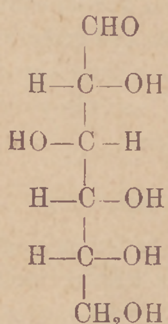
z pośród których kwasy XV i XVI są w istocie identyczne i posiadają konfigurację, wykluczającą optyczną czynność. Dochodzimy więc do rezultatu sprzecznego z faktami; zaznaczono bowiem, że produkty utlenienia heksoz otrzymanych z arabinozy są optycznie czynne. Arabinoza więc nie może odpowiadać konfiguracji IX lub XI. Zgodne natomiast z faktami wnioski dadzą się wyprowadzić gdy przypuścimy, że arabinozom odpowiadają schematy konfiguracyjne X i XII. Synteza cyjanohydrynowa da nam w zastosowaniu do schematu IX dwie heksozy:


XIX

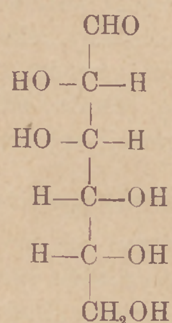
i


XX

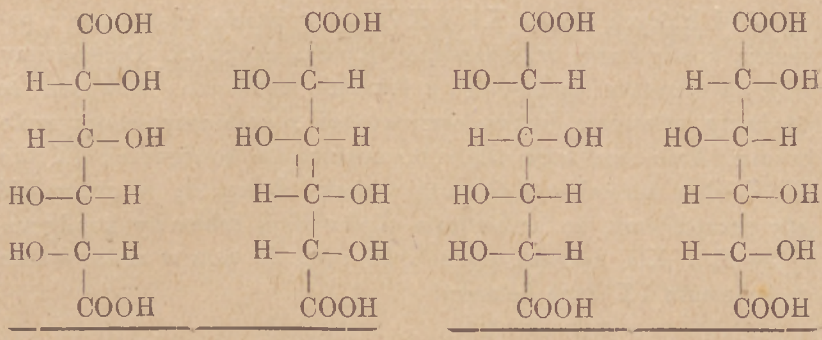
a w zastosowaniu do XII dwie następujące:


XXI

i

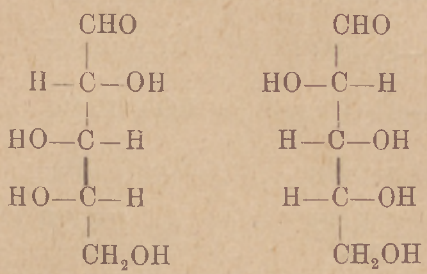

XXII

Wzory XIX i XXII, podobnie jak XX i XXI przedstawiają pary antimerów, a odpowiadające im kwasy dwukarbonowe:



muszą być wszystkie optycznie czynne.

Arabinozy zatem mogą mieć tylko konfiguracje:



jednej z nich odpowiada d-arabinoza, a drugiej l-arabinoza.

Wybór pomiędzy temi wzorami dla każdej odmiany może być oczywiście tylko dowolny, albo też musi być uzależniony od innych wzorów, również do pewnego stopnia dowolnie obranych.

Konfigurację cukrów odnosi się na mocy ogólnie przyjętej umowy do konfiguracji cukrowego kwasu.

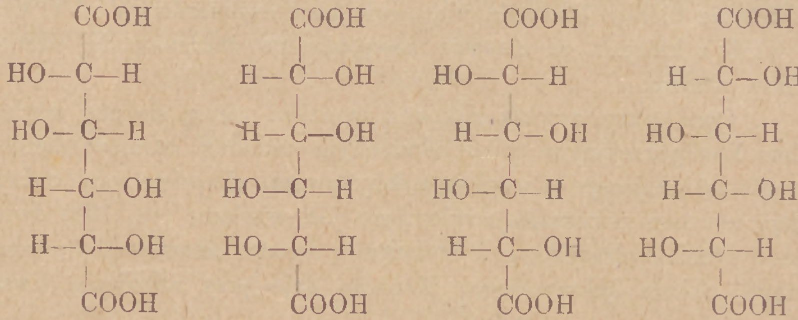
e) Konfiguracja kwasu cukrowego

Kwas cukrowy jest produktem utlenienia glikozy, a także gulozy, cukru otrzymanego syntetycznie według metody Kilianiego-Fischera z ksylozy. Budowa tego kwasu w myśl teorji struktury jest następująca:

COOH . CH . OH . CH . OH CH . OH . CH . OH . COOH,

cząsteczka zatem zawiera cztery asymetryczne węgle. Uwzględniając okoliczność, że cząsteczka sama jest symetryczna, przewidywać można 10 różnych stereochemicznych odmian kwasu cukrowego. Ilość możliwych konfiguracyj zmniejsza się jeszcze ze względu na fakt, że dwa cukry, mianowicie d-glikoza i d-guloza dają przy

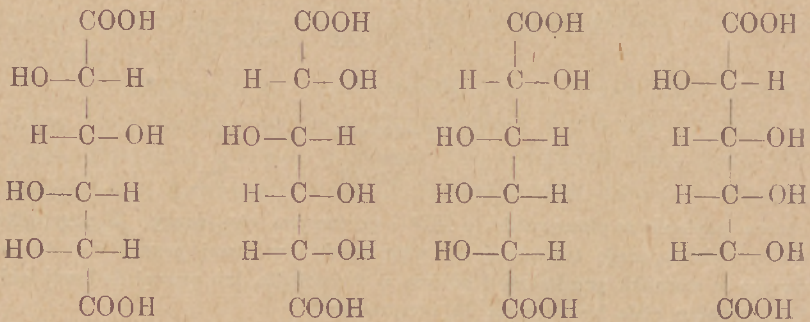
utlenieniu ten sam kwas cukrowy. Ponieważ wspomniane cukry muszą się różnić konfiguracją, więc wzory kwasu cukrowego, przedstawiające konfiguracje symetryczne, jak:



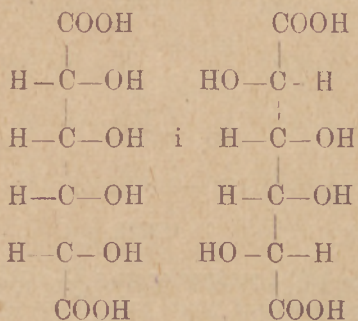
I II III IV

są wykluczone, gdyż bez względu na to, czy górną czy dolną grupę karbonową podstawimy przez układ CHO względnie $CH_2.OH$, zawsze otrzymamy tę samą konfigurację, a nie dwie odmienne, odróżniające glikozę od gulozy.

Pozostaje zatem tylko sześć wzorów następujących:



V VI VII VIII



IX X

Ż pomiędzy tych wzorów odrzucić należy przedewszystkiem IX i X, albowiem przedstawiają ciała optycznie bierne[1] (przez kompensację śródcząsteczkową), podczas gdy kwas cukrowy jest optycznie bierny. Powstają więc dwie pary antimerów: V i VI, VII i VIII, z których na zasadzie następującego rozumowania odrzucimy ostatnią.

Dwa cukry, zwykła glikoza i mannoza różnią się pod względem konfiguracyjnym tylko odmiennym układem atomów dokoła węgla sąsiadującego z węglem aldehydowym, albowiem oba cukry dają ten sam glikosazon, zawierający jak wiadomo (str. 192) dwie reszty fenilohydrazynowe w związku z dwoma pierwszemi atomami węgla układu heksanowego. Mannoza daje przy utlenieniu kwas

---

[1]) Na pierwszy rzut oka wzory III i IV przedstawiają również ciała nieczynne, w istocie są jednak antimerami a więc czynne. W razach wątpliwych najlepiej orjentować się można w ten sposób, że na kawałku papieru pisze się antimer kwestjonowanego wzoru, a więc dla IV

```
       COOH
        |
  HO—C—H
        |
    H—C—OH     (wzór III)
        |
  HO—C—H
        |
    H—C—OH
        |
       COOH
```

obraca papierek w płaszczyźnie o 180° i porównywa oba wzory. W przypadku wzoru ciała czynnego ten odwrócony wzór będzie i w nowej pozycji stał do badanego w stosunku przedmiotu i odbicia w zwierciadle, lub prawej do lewej ręki. W przypadku ciała biernego np. IX otrzymamy

```
       COOH
        |
  HO—C—H
        |
  HO—C—H
        |
  HO—C—H
        |
  HO—C—H
        |
       COOH
```

a obróciwszy ten wzór o 180° i porównując go z IX przekonamy się o ich identyczności. Ciało to reprezentowane przez wzór IX nie posiada antimeru, a więc jest bierne.

mannocukrowy, izomeryczny z cukrowym, który musi odróżniać konfiguracyjnie od tego ostatniego w tym samym stopniu, jak glikoza od mannozy. Gdyby więc kwasowi cukrowemu odpowiadał jeden z wzorów VII lub VIII, w takim razie dla kwasu mannocukrowego otrzymalibyśmy:

$$\begin{array}{c} COOH \\ | \\ HO-C-H \\ | \\ HO-C-H \\ | \\ HO-C-H \\ | \\ HO-C-H \\ | \\ COOH \end{array} \quad \text{albo} \quad \begin{array}{c} COOH \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ COOH \end{array} \quad \text{albo} \quad \begin{array}{c} COOH \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ HO-C-H \\ | \\ HO-C-H \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ COOH \end{array}$$

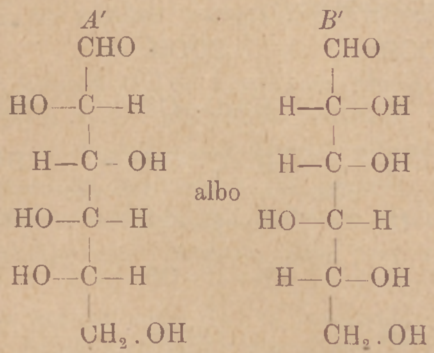
z których każdy jest jednak z tego względu niemożliwy, że przedstawia cząsteczkę nieczynną, podczas gdy kwas mannocukrowy skręca płaszczyznę polaryzowanego światła. Pozostają więc do wyboru li tylko wzory V i VI, z pomiędzy których dla kwasu d-cukrowego, powstającego przy utlenieniu zwykłej glikozy obrano d o w o l n i e wzór VI.

W odniesieniu do tego obranego wzoru można teraz oznaczyć także wzór konfiguracyjny, odpowiadający d-glikozie i innym cukrom. Ponieważ zarówno d-glikoza jak i d-guloza dają przy utlenieniu kwas d-cukrowy, więc konfiguracje tych dwu ciał odpowiadać muszą wzorom:

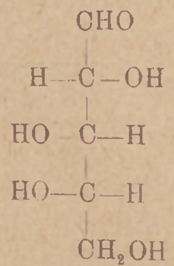
$$\begin{array}{c} A \\ CHO \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ HO-C-H \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ CH_2OH \end{array} \quad \text{i} \quad \begin{array}{c} B \\ CHO \\ | \\ HO-C-H \\ | \\ HO-C-H \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ HO-C-H \\ | \\ CH_2OH \end{array}$$

Rozstrzygnięcie ostateczne, który z powyższych wzorów odpowiada glikozie, a który gulozie, osiągnięto w sposób następujący.

Ksyloza pod wpływem cyjanowodoru przemienia się w cyjanohydryny, które po zmydleniu dają kwasy. Lakton jednego z nich daje przy redukcji ciało zachowujące się dokładnie jak antimer d-gulozy. posiadać więc musi jeden z wzorów następujących:



zależnie od tego, który z poprzednich dwu wzorów charakteryzuje d-gulozę. Łatwo można wykazać, że wzór A′ nie może odpowiadać konfiguracji l-gulozy. Cukier ten powstaje, jak powiedziano, z ksylozy, której konfiguracja daje się oczywiście rekonstruować przez odrzucenie układu C(OH)H, stojącego obok grupy CHO, ta bowiem grupa przybyła w syntezie heksozy. Gdyby więc l-guloza odpowiadała wzorowi A′, wówczas ksylozie mógłby odpowiadać tylko wzór:



co jest jednak niemożliwe wobec faktu, że ksyloza daje przy utlenieniu kwas trójhydroksyglutarowy optycznie bierny. Pozostaje zatem dla l-gulozy tylko wzór B′, a zatem dla l-glikozy wzór A′, na zasadzie czego rozstrzygnąć już można łatwo pomiędzy wzorami tych cukrów szeregu prawego.

Rozstrzygnięcie konfiguracji glikozy w odniesieniu (patrz wyżej) do konfiguracji d-cukrowego kwasu umożliwia zarazem określenie konfiguracji szeregu innych cukrów.

Zwykła arabinoza, z której syntetycznie otrzymać można l-glikozę, musi mieć konfigurację:

CHO
|
H—C—OH
|
HO—C—H
|
HO—C—H
|
CH_2OH

należy ona więc do szeregu lewego i nosi dlatego nazwę l-arabinozy.

d-Mannoza różni się, jak widzieliśmy, od d-glikozy tylko konfiguracją odmienną układu H—C—OH, sąsiadującego z grupą aldehydową, odpowiada więc wzorowi:

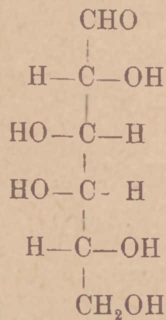
CHO
|
HO—C—H
|
HO—C—H
|
H—C—OH
|
H—C—OH
|
CH_2OH

d-Fruktoza (lewuloza, cukier owocowy) należy, chociaż skręca w lewo, także do szeregu prawego. Konfiguracja jej wypływa bezpośrednio z faktu, że daje osazon identyczny z d-glikosazonem:

CH_2.OH
|
CO
|
OH—C—H

H—C—OH
|
H—C—OH
|
CH_2OH

Cukry, należące do szeregu dulcytowego są mniej zbadane; znamy jednak konfigurację najważniejszego z nich, mianowicie d-galaktozy:



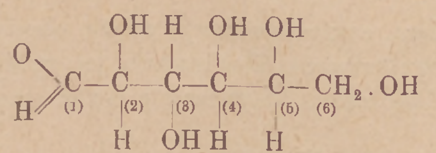
Co się tyczy konfiguracji alkoholów pięcio- lub sześciowartościowych, to oznaczenie ich nie przedstawia trudności na zasadzie konfiguracji odpowiednich aldehydów. Przegląd wszystkich cukrów prostych daje załączona tabela.

Nadmienimy wreszcie, że wzór d-glikozy, wyrażony sposobem M a q u e n n e'a brzmi (por. str. 166):

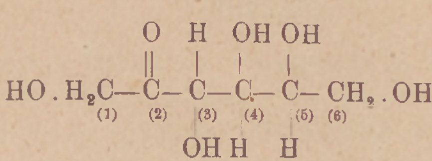
$$\text{d-glikoza} = \text{heksanpentolal } \frac{2.4.5}{3}\ 6$$

$$\text{a d-fruktozy} = \text{heksanpentol } \frac{4.5}{3}\ 6 \text{ on } 2$$

zgodnie z schematami:



d-glikoza



d-fruktoza.

f. Konfiguracja kwasu d-winnego.

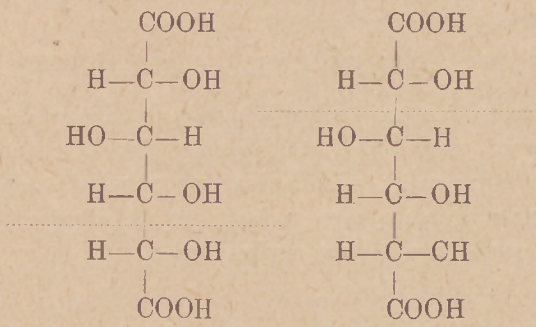
Kwas d-winny w poglądach stereochemicznych odgrywa tak ważną rolę, że należy się zastanowić jeszcze nad jego konfiguracją,

Pochodne prawoskrętnego kwasu cukrowego [1]).

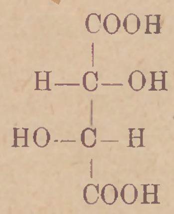
Butan-tetrol-dwukarbonowe kwasy	Pental-pentol karbonowe kwasy	Heksan pentolale (Heksozy)	Heksanheksole (Heksyty)	Pentan-tetrolale (Pentozy)	Butan-tetrol-karbonowe kwasy	Propan-triol-dwukarbonowe kwasy	Pentan-pentole (Pentyty)	Butantriolale (Tetrozy)	Butantetrole (Tetryty)	Etandiol-dwukarbonowe kwasy	Propandiolale
COOH HO+H HO+H HO+H H+OH COOH d-talośluzowy	COOH HO+H HO+H HO+H H+OH CH_2OH d-talonowy kwas	CHO HO+H HO+H HO+H H+OH $CH_2.OH$ d-taloza	$CH_2.OH$ HO+H HO+H HO+H H+HO $CH_2.OH$ d-talit	CHO HO+H HO+H H+OH $CH_2.OH$ d-liksoza	COOH HO+H HO+H H+OH $CH_2.OH$ d-liksonowy kwas	COOH HO+H HO+H H+OH CO.OH d-trójhydroksy-glutarowy kwas	$CH_2.OH$ HO+H HO+H H+OH $CH_2.OH$ d-arabit	CHO HO+H H+OH $CH_2.OH$ l-treoza	$CH_2.OH$ HO+H H+OH $CH_2.OH$ l-erytryt	COOH HO+H H+OH COOH kw. l-winny	CHO H+OH $CH_2.OH$ aldehyd-d-glicerynowy
COOH H+OH HO+H HO+H H+OH COOH kw. śluzowy	COOH H+OH HO+H HO+H H+OH $CH_2.OH$ d-galaktanowy kwas	CHO H+OH HO+H HO+H H+OH $CH_2.OH$ d-galaktoza	$CH_2.OH$ H+OH HO+H HO+H H+OH $CH_2.OH$ dulcyt (bierny)	„	„	„	„	„	„	„	„
COOH H+OH HO+H H+OH HO+H COOH d-idocukrowy kwas	COOH H+OH HO+H H+OH HO+H $CH_2.OH$ d-idonowy kwas	CHO H+OH HO+H H+OH HO+H $CH_2.OH$ d-idoza	$CH_2.OH$ H+OH HO+H H+OH HO+H $CH_2.OH$ d-idyt	CHO HO+H H+OH HO+H $CH_2.OH$ d-ksyloza	COOH HO+H H+OH HO+H $CH_2.OH$ d-ksylozokarbonowy kwas	COOH HO+H H+OH HO+H CO.OH i-trójhydroglutarowy kwas	$CH_2.OH$ HO+H H+OH HO+H $CH_2.OH$ ksylit (bierny)	CHO H+HO HO+H $CH_2.OH$ d-treoza	$CH_2.OH$ H+OH HO+H $CH_2.OH$ d-erytryt	COOH H+OH HO+H $CH_2.OH$ d-winny kw.	CHO HO+H CH_2OH aldehyd l-glicerynowy
↓	COOH HO+H HO+H H+OH HO+H $CH_2.OH$ *d-gulonowy kwas*	CHO HO+H HO+H H+OH HO+H CH_2OH *d-guloza*	$CH_2.OH$ HO+H HO+H H+OH HO+H $CH_2.OH$ *d-sorbit*	„	„	„	„	„	„	„	„
COOH H+OH HO+H H+OH H+OH COOH d-cukrowy kwas	COOH H+OH HO+H H+OH H+OH $CH_2.OH$ d-glikonowy kwas	CHO H+OH HO+H H+OH H+OH $CH_2.OH$ d-glikoza	$CH_2.OH$ H+OH HO+H H+OH H+OH $CH_2.OH$ d-sorbit	CHO HO+H H+OH H+OH $CH_2.OH$ d-arabinoza	COOH HO+H H+OH H+OH $CH_2.OH$ d-arabinozokarbonowy kwas	COOH HO+H H+OH H+OH COOH d-trójhydroksy-glutarowy kwas	$CH_2.OH$ HO+H H+OH H+OH $CH_2.OH$ d-arabit	CHO H+OH H+OH $CH_2.OH$ d-erytroza	$CH_2.OH$ H+OH H+OH $CH_2.OH$ i-erytryt	COOH H+OH H+OH COOH kw. i-winny	CHO H+OH CH_2OH aldehyd d-glicerynowy
COOH HO+H HO+H H+OH H+OH COOH d-mannocukrowy	COOH HO+H HO+H H+OH H+OH $CH_2.OH$ d-mannonowy kwas	CHO HO+H HO+H H+OH H+OH $CH_2.OH$ d-mannoza	$CH_2.OH$ HO+H HO+H H+OH H+OH $CH_2.OH$ d-mannit	„	„	„	„	„	„	„	„
COOH H+OH H+OH H+OH H+OH COOH bierny	COOH H+OH H+OH H+OH H+OH $CH_2.OH$	CHO H+OH H+OH H+OH H+OH CH_2OH	CH_2OH H+OH H+OH H+OH H+OH CH_2OH allodulcyt (bierny)	CHO H+OH H+OH H+OH CH_2OH d-ryboza	COOH H+OH H+OH H+OH CH_2OH d-rybonowy kwas	COOH H+OH H+OH H+OH COOH trójhydroksyglutarowy kw. (bierny)	CH_2OH H+OH H+OH H+OH CH_2 OH adonit (bierny)	CHO H+OH H+OH CH_2OH d-erytroza	„	„	„
COOH HO+H HO+H HO+H H+OH COOH d-talośluzowy kwas	COOH HO+H H+OH H+OH H+OH $CH_2.OH$	CHO HO+H H+OH H+OH H+OH CH_2OH	CH_2OH HO+H H+OH H+OH H+OH $CH_2.OH$ d-talit	„	„	„	„	„	„	„	„

[1]) Szereg lewy ułoży sobie czytelnik bez trudności.

w odniesieniu oczywiście do kwasu d-cukrowego. Ten ostatni przemienia się z łatwością przy utlenieniu w kwas d-winny. Odszczepienie dwóch atomów węgla od cząsteczki kwasu d-cukrowego może odbywać się w zasadzie według dwóch następujących schematów:



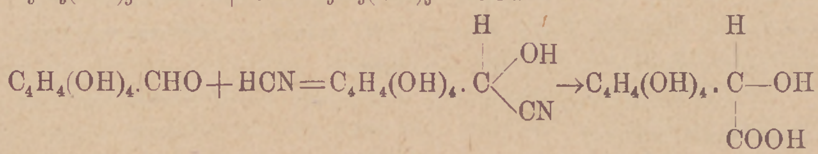
atoli drugi jest z tego powodu niedopuszczalny, że prowadzi do antiwinnego, nieczynnego kwasu, podczas gdy w istocie wytwarza się kwas czynny, prawoskrętny. Temu ostatniemu odpowiada zatem wzór:



g) Kwasy pięciohydroksykarbonowe.

Kwasy pięciohydroksykarbonowe wytwarzają się łatwo przez utlenianie odpowiednich alkoholów, albo jeszcze lepiej aldoz. Z pośród metod syntetycznych szczególnie ważną jest metoda polegająca na przemianie pentoz w cyjanohydryny i zmydlenie tych ostatnich:

$$C_5H_5(OH)_5 . CHO + O = C_5H_5(OH)_5 . COOH$$



Kwasy tego szeregu, jako γ- i δ-kwasy nie są trwałe, przemieniają się, tracąc wodę, łatwo w odpowiednie laktony n. p.:

$$C_6H_{12}O_7 - H_2O = C_6H_{10}O_6.$$

Laktony owe pod wpływem środków redukcyjnych przemieniają się łatwo w aldozy:

$$C_6H_{10}O_6 + 2H = C_6H_{12}O_6$$

reakcja, która w syntezie aldoz odegrała bardzo ważną rolę. Nie mniej ważnym jest fakt, że pięciohydroksykarbonowe kwasy ulegają przy ogrzewaniu z chinoliną lub pirydyną międzycząsteczkowym przekształceniom tego rodzaju, że układ asymetryczny, sąsiadujący z grupą karbonową, zmienia znak:

```
      COOH               COOH
       |                  |
   H—C—OH             HO—C—H
       |        →         |
    (CH.OH)₄           (CH.OH)₄
       |                  |
     CH₂OH              CH₂OH
```

W ten sposób można przemienić kwas mannokarbonowy w glikonowy i odwrotnie.

Wreszcie nadmienić trzeba, że pięciohydroksykarbonowe kwasy łatwo reagują z fenilohydrazynem, dając hydrazydy, dobrze się krystalizujące, które pod wpływem alkaljów ulegają łatwo rozkładowi, odtwarzając kwasy. Związki te mogą więc służyć do wyosobnienia poszczególnych kwasów:

$$C_5H_{11}O_5.COOH + H_2N.NHC_6H_5 =$$
$$= H_2O + C_5H_{11}O_5CO.NH.NHC_6H_5.$$

Ponieważ kwasy pięciohydroksykarbonowe zawierają, podobnie jak aldozy, pięć atomów węgli asymetrycznych, więc mogą występować w 16 stereochemicznych odmianach. Z pośród nich najważniejsze są następujące:

1. **Kwasy mannonowe** znane są w obu odmianach: prawej i lewej; oprócz tego otrzymać można racemiczną odmianę przez zmieszanie równych ilości tamtych. W stanie krystalicznym kwasów mannonowych dotąd nie otrzymano.

Przez odparowanie wodnych roztworów kwasów otrzymuje się odpowiednie laktony.

Charakterystyczne są hydrazydy.

Przy ogrzewaniu z chinoliną do 140° otrzymuje się z d-mannonowego kwasu — d-glikonowy, a z l-mannonowego — l-glikonowy.

2. Kwasy glikonowe znane są również w trzech, teoretycznie przewidzianych odmianach.

Kwas d-glikonowy otrzymuje się z maltozy, dekstrynów, skrobi, a szczególnie łatwo z d-glikozy pod wpływem środków utleniających, jak woda bromowa. W stanie krystalicznym nie otrzymano go; lakton zaś krystalizuje się dobrze (punkt topliw. 135°). Kwas l-glikonowy otrzymano przy ogrzewaniu l-mannowego kwasu z chinoliną.

3. Kwasy galaktonowe stoją w takim samym stosunku do galaktoz, jak glikonowe do glikoz lub mannonowe do mannoz.

Kwas d-galaktonowy otrzymano przy utlenieniu cukru mlecznego, d-galaktozy i gumy arabskiej. Otrzymano go w stanie krystalicznym, łatwo wytwarza lakton (punkt topl. 90°—92°). Przy ogrzewaniu z chinoliną przemienia się częściowo w kwas d-talonowy.

h) Syntezy aldoz (heksoz) lub jednocukrowców.

Syntezę glikozy zwykłej i całego szeregu innych cukrów zawdzięczamy E. Fischerowi. Punktem wyjścia była wyżej wspomniana α-akroza, powstająca z ciał, których kompletna synteza nie przedstawia trudności (por. str. 129).

α-Akroza poddana redukcji przemienia się w sześciowartościowy alkohol $C_6H_{14}O_6$, α-akryt, który jest racemiczną formą mannitu. Twierdzenie to można udowodnić w sposób następujący: l-arabinoza pod wpływem cyjanowodoru daje cyjanohydryn, który po zmydleniu daje kwas karbonowy, łatwo przeobrażający się w lakton. Ten ostatni pod wpływem środków redukujących przemienia się w sześciowartościowy alkohol, zachowujący się zupełnie tak jak powinien się zachować antimer d-mannitu. Po zmieszaniu d-mannitu z owym produktem redukcji laktonu otrzymuje się istotnie optycznie bierną mieszaninę, która daje reakcje identyczne z α-akrytem.

Ponieważ α-akryt jest (d-l)-mannitem, więc produktem jego utlenienia musi być (d-l)-mannoza. Tę ostatnią można zresztą otrzymać lepiej, redukując mieszaninę laktonów kwasu d-mannonowego i l-mannonowego, otrzymanego z arabinozy. Kwas (d-l)-mannonowy można rozłożyć na oba antimery, poddając sole strychninowe cząst-

kowej krystalizacji. Każdy z tych kwasów poddany redukcji daje odpowiedni aldehyd, czyli mannozy szeregu prawego i lewego:

α-akroza
↓
α-akryt (d,l-mannit)
↓
(d,l)-mannoza
↓
sól strychninowa (d,l)-mannokarbonowego kwasu
↙ ↘
kwas l-mannonowy — kwas d-mannonowy
↓ ↓
l-mannoza — d-mannoza
↓ ↓
l-mannit — d-mannit

Przejście od szeregu mannitowego do glikozowego jest umożliwione na zasadzie łatwej przemiany kwasów d- i l-mannokarbonowych w d- i l-glikonowe przy ogrzewaniu z chinoliną (patrz wyżej kwasy pięciohydroksykarbonowe). Laktony tych kwasów poddane redukcji dają aldozy:

l-mannokarbonowy kwas — d-mannokarbonowy kwas
↓ ↓
l-glikonowy kwas — d-glikonowy kwas
↓ ↓
l-glikoza — d-glikoza
↘ ↙
(d,l)-glikoza.

Wreszcie fruktozy można otrzymać z odpowiednich glikosazonów, opierając się na przemianach następujących:

l-glikoza → l-glikosazon → l-oson → l-fruktoza

d-glikoza → d-glikosazon → d-oson → d-fruktoza

l-fruktoza + d-fruktoza → (d,l)-fruktoza.

Zaznaczyć jeszcze wypada, że (d,l)-fruktoza jest identyczna z α-akrozą.

i) Kwasy czterohydroksydwukarbonowe.

Związki te otrzymuje się łatwo przy utlenianiu heksoz lub kwasów pięciohydroksykarbonowych. Jako środek utleniający w przeważnej liczbie przypadków najlepsze usługi oddaje kwas azotowy. Ogólny wzór tych ciał brzmi:

$$COOH . CH . OH . CH . OH . CH . OH . CH . OH . COOH.$$

Cząsteczka zawiera 4 atomy węgla asymetrycznego i może zatem występować w 10 optycznie izomerycznych odmianach.

Pod wpływem jodowodoru kwasy te ulegają redukcji, przemieniając się w kwas adipinowy:

$$COOH . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . COOH.$$

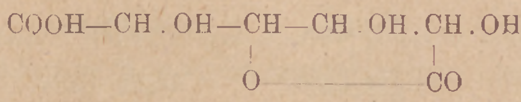
1. **Kwasy mannocukrowe** znane są w trzech odmianach.

d-Kwas, względnie jego lakton, powstaje z d-mannitu, d-mannozy lub d-mannokarbonowego kwasu pod wpływem kwasu azotowego. Lakton $C_6H_6O_6 + 2H_2O$ topi się w temp. 180°—192°.

l-Kwas powstaje w sposób podobny z kwasu l-mannokarbonowego, a (d-l)-kwas z (d,l)-mannokarbonowego kwasu.

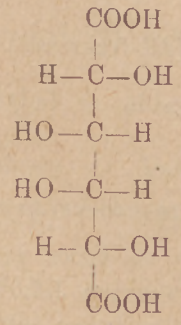
2. **Kwasy cukrowe** znane są również w trzech odmianach.

Zwykły czyli d-cukrowy kwas wytwarza się z cukru trzcinowego, glikozy, d-glikonowego kwasu i wielu innych węglowodanów przy utlenianiu kwasem azotowym. Kwasu cukrowego nie otrzymano dotychczas w stanie krystalicznym, tylko w postaci bezkształtnej, która atoli z biegiem czasu przeistacza się w kryształki

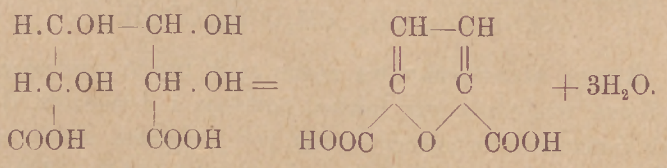
laktonokwasu  o punkcie topliwości 130°—132°.

Sole potasowa i amonowa rozpuszczają się trudno w wodzie.

3. **Śluzowy** kwas otrzymano przy utlenieniu ciał szeregu dulcytowego. Jest to ciało optycznie bierne i odpowiada konfiguracji:



Najłatwiej powstaje kwas śluzowy przy utlenianiu kwasem azotowym cukru mlecznego lub obu galaktoz. Jest to ciało krystaliczne, trudno rozpuszczalne w wodzie i alkoholu, topiące się w temperaturze 210°. Pod wpływem wrzącej wody przemienia się w laktonokwas $C_6H_8O_7$, łatwo rozpuszczalny w wodzie. Przy ogrzewaniu ze stężonym kwasem solnym przemienia się w kwas furfuranodwukarbonowy:



18. Siedmiowartościowe alkohole i heptozy.

Alkohole wzoru $CH_2 . OH . (CH . OH)_5 . CH_2OH$ i odpowiednie aldehydy otrzymano z heksoz zapomocą przemian następujących. Naprzód łączono kwas pruski z heksozą, wytwarzając sześciohydroksylowy cyjanek, który po zmydleniu dawał kwas:

$$CH_2 . OH . (CH . OH)_5 . COOH.$$

Lakton tego kwasu pod wpływem środków redukujących przemieniono w odpowiedni aldehyd:

$$CH_2 . OH . (CH . OH)_5 . COOH + 2H = \\ = H_2O + CH_2 . OH . (CH . OH)_5 . CHO,$$

który wreszcie przy dalszej redukcji dawał heptyt

$$CH_2 . OH . (CH . OH)_5 . CHO + 2H = CH_2 . OH . (CH . OH)_5 . CH_2 . OH.$$

1. **Mannoheptyty** lub **perseity** znane są w trzech odmianach. d-Mannoheptyt znajduje się w *Lamus persea*. l-Mannoheptyt otrzymano z l-mannoheptozy, a (d-l)-odmianę w zwykły sposób wytwarzania ciał racemicznych

2. **α-Glikoheptyt** otrzymano z α-glikoheptozy przez redukcję. Punkt topl. 128°.

3. **α-Galaheptyt** otrzymano w podobny sposób z α-galaheptozy.

4. **d-Mannoheptoza** punkt topl. 135°.

5. **α-Glikoheptoza** punkt topl. 190°. **β-Glikoheptoza** wytwarza się obok poprzedniej skutkiem powstawania w cząsteczce $C_7H_{14}O_7$ szóstego węgla asymetrycznego. Podobnie znane są też dwie *galaktoheptozy*. Podając heptozy ponownemu działaniu cyjanowodoru można, stosując w dalszym ciągu analogiczne reakcje, jak przy wytwarzaniu heptoz, otrzymać *oktozy* i *oktyty*, a z nich *nonozy* i *nonity*. Na szczególną uwagę zasługuje okoliczność, że podczas gdy heptozy i oktozy pod wpływem drożdży nie ulegają fermentacji, nonoza otrzymana z mannooktozy fermentacji ulega stosunkowo łatwo.

Ponadto należy zwrócić szczególniejszą uwagę na okoliczność, że aczkolwiek glikoheptozy wytwarzają się, tak jak należało przypuszczać, w równych ilościach, gdyż przybywające węgle asymetryczne w powstawaniu dwóch antimerów mają jednakowe szanse, to jednak już u oktoz szanse te widocznie nie są jednakowe, albowiem odmiany stereochemiczne oktoz nie powstają w jednakowych ilościach. Fakt ten może mieć znaczenie przy próbach wyjaśnienia powodów asymetrycznej syntezy w ustrojach żywych.

19. Cukry złożone.

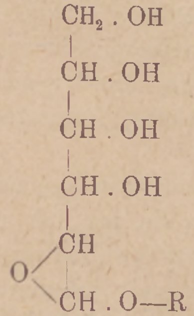
a) Heksobiozy (Dwucukrowce) $C_{12}H_{22}O_{11}$.

Widzieliśmy, że heksozy mogą kojarzyć się z alkoholami, dając glikozydy. Reakcji towarzyszy wydzielanie cząsteczki wody:

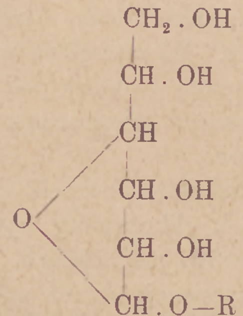
$$C_6H_{11}O_5 \,.\, OH + OH \,.\, C_nH_{2n+1} = H_2O + C_6H_{11}O_5 - O - C_nH_{2n+1}\,.$$

W podobny sposób heksozy mogą reagować z więcej złożonemi związkami hydroksylowemi, a przedewszystkiem także między sobą. Ciała tworzące się skutkiem kombinowania się dwu cząsteczek heksoz noszą nazwę heksobioz. Są to ciała o bardzo wielkiem znaczeniu biologicznem i technicznem.

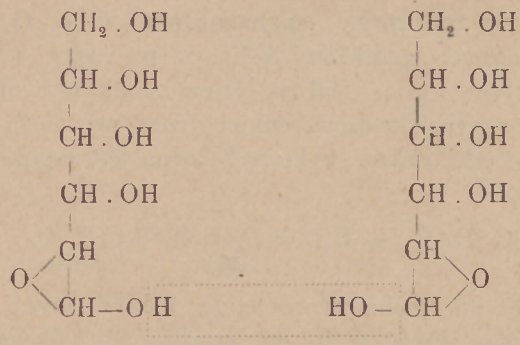
Kojarzenie się heksoz z sobą zachodzi według dwóch zasadniczych sposobów, mianowicie albo tak, że wytworzony dwucukrowiec nie zawiera wcale wolnej grupy aldehydowej lub układu łatwo w taką grupę się przekształcający (etylenotlenowy lub γ-tlenkowy), albo też iż dwucukrowiec zawiera jednę grupę aldehydową lub układ ją tworzący. Przypadku, aby dwucukrowiec zawierał dwie grupy aldehydowe, pochodzące z każdej z heksoz w tworzeniu jego biorących udział, dotychczas nie poznano. Zatem jedna reszta cząsteczek heksobioz w cukrowcach ma stale budowę taką samą jak w glikozydach:



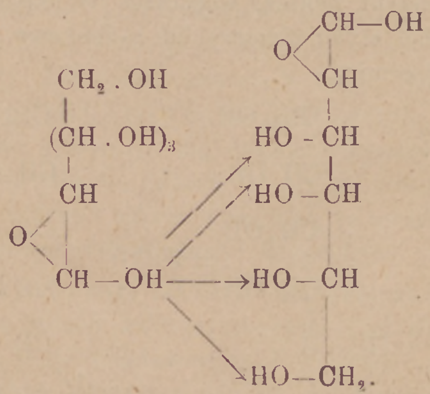
albo



a rodnik heksozy drugiej R może, jak rzeczono zawierać lub nie zawierać układu aldehydowego lub w aldehydowy się przekształcającego. W przypadkach gdy dwucukrowiec odczynów aldehydowych nie daje, pytanie co do sposobu kojarzenia się reszty R z układem „glikozydowym“ nie przedstawia wątpliwości: reszta R w tym przypadku musi również mieć budowę „glikozydową“, gdyż tylko w ten sposób usuwa się możność oddziaływania całości jako aldehydu.



Natomiast przy wytwarzaniu się dwucukrowca z odczynami aldehydowemi kojarzenie się pierwszej „glikozydowej“ heksozy z drugą może w zasadzie odbywać się według co najmniej czterech sposobów zależnie od tego, które grupy hydroksylowe wezmą udział w reakcji:



Rozstrzygnięcia tego trudnego zagadnienia w całej pełni dotychczas nie osiągnięto. W najnowszych atoli czasach i w tym kierunku chemja dwucukrowców aldehydowych zrobiła postęp, udało się mianowicie dla niektórych z pośród nich wyznaczyć budowę z wielkiem prawdopodobieństwem.

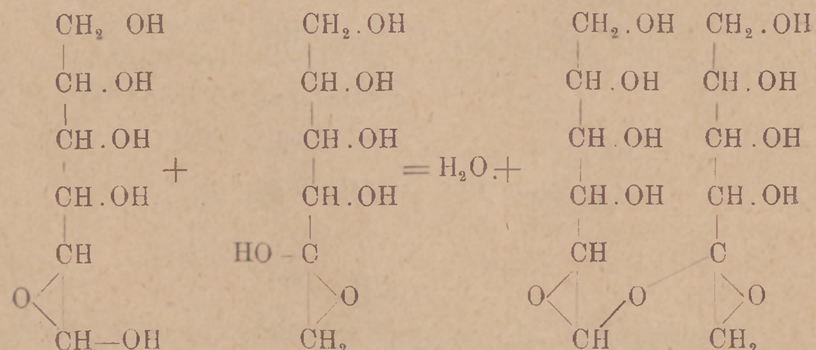
Nadto należy pamiętać o tem, że układ heksozy „glikozydowej“ może pochodzić od dwóch antimerów, odróżnianych jako odmiany α i β (por. str. 197) i że skutkiem tego izomerja dwucukrowców może polegać na przestrzennej izomerji owego układu glikozydowego. Jako przykład takiej izomerji służyć może maltoza i izomaltoza.

1. Cukier trzcinowy (sacharobioza) $C_{12}H_{22}O_{11}$. Znajduje się w soku licznych gatunków roślin, n. p. trzciny cukrowej, buraków cukrowych i t. d. Pod wpływem środków hydrolitycznych, n. p. rozcieńczonych kwasów, cukier trzcinowy ulega rozkładowi na dwie cząsteczki heksoz, z których jedna jest d-glikozą, a druga d-fruktozą:

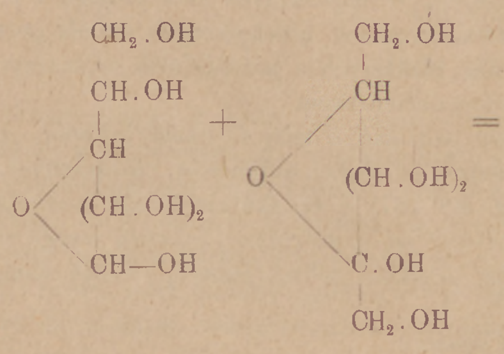
$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = \underset{\text{glikoza}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{fruktoza.}}{C_6H_{12}O_6}$$

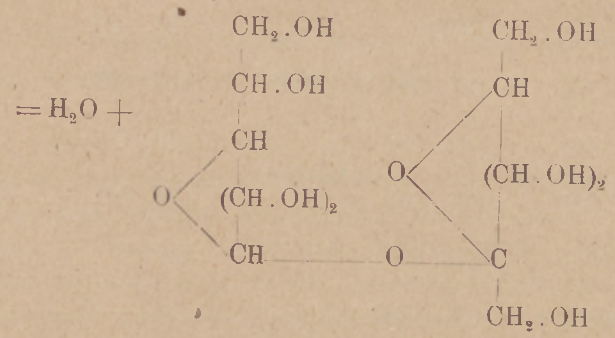
Ponieważ mieszanina otrzymanych heksoz skręca w lewo (albowiem fruktoza skręca silniej w lewo, aniżeli glikoza w prawo) podczas gdy cukier trzcinowy skręcał w prawo, proces wspomniany nosi nazwę *inwersji* cukru trzcinowego, a mieszanina heksoz przytem wytwarzana nazwę cukru inwertowego.

Budowę cukru trzcinowego można wyjaśnić, opierając się na fakcie, że ciało to nie posiada charakteru aldehydowego. Obie więc cząsteczki heksoz, wchodzące w skład cząsteczki tego cukru, mają układ etylenotlenowy lub γ-tlenkowy zgodnie z schematami następującemi:



albo

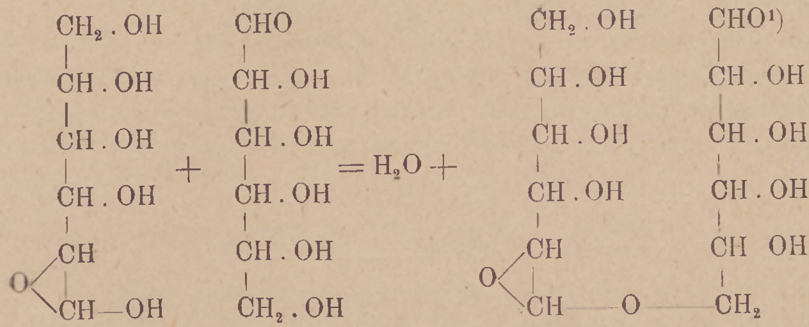




Cukier trzcinowy krystalizuje się w pryzmach układu jednoskośnego; rozpuszcza się łatwo w wodzie, trudno w alkoholu. Skręcanie właściwe $[\alpha]_D^{20} = + 65{\cdot}5^0$. Punkt topl. 160°. Przy ogrzewaniu do temperatur wyższych, n. p. 280°, przemienia się w masę brunatną, t. zw. karamel. Hydrolizie ulega nietylko pod wpływem jonów wodorowych (kwasów) i hydroksylowych (zasad), lecz także niektórych fermentów n. p. *inwertyny*. Kwas siarczany stężony zwęgla cukier trzcinowy. Bezwodnik octowy w temp. 160° daje ośmioacetylową pochodną $C_{12}H_{14}O_3(OCO.CH_3)_8$ o punkcie topl. 67°.

Technicznie otrzymuje się cukier trzcinowy z buraków lub trzciny cukrowej. Główne zadanie polega na usunięciu ciał niecukrowych z otrzymanych soków. Osiąga się to w rafinerjach posługujących się metodami chemicznemi i fizycznemi.

2. **Cukier mleczny, laktoza** (**laktobioza**) $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$ jest składnikiem mleka zwierząt ssących. Pod wpływem środków hydrolitycznych ulega rozkładowi na d-glikozę i d-galaktozę. W odróżnieniu od cukru mlecznego posiada charakter aldehydowy, wytwarza n. p. laktosazon $C_{12}H_{20}O_9(N.NH.C_6H_5)_2$ o punkcie topl. 200°. Wobec tego należy przyjąć, że przy powstawaniu cukru mlecznego kojarzy się jedna cząsteczka heksozy w formie aldehydowej z jedną w postaci etylenotlenowej. Której zaś z nich należy przypisać formę aldehydową, rozstrzyga proces rozkładu laktosazonu pod wpływem środków hydrolitycznych; ponieważ otrzymuje się przytem glikosazon, więc wnosić należy, że układ nadający cukrowi mlecznemu charakter aldehydowy tkwi w reszcie glikozowej:

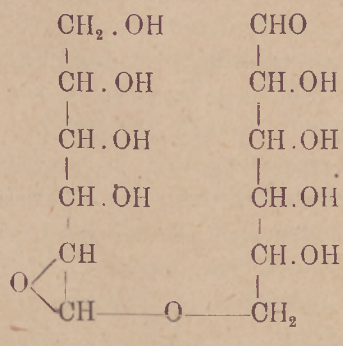


galaktoza glikoza

Cukier mleczny krystalizuje się w pryzmach rombowych, które w 140° tracą cząsteczkę wody krystalizacyjnej. W temperaturze 205° ulegają stopieniu. W wodzie rozpuszcza się trudniej, niż cukier trzcinowy i posiada smak mniej słodki, niż ten ostatni. W alkoholu jest nierozpuszczalny. Świeże wodne roztwory dają zjawisko multirotacji.

Technicznie otrzymuje się cukier mleczny ze słodkiej serwatki, powstającej pod wpływem działania t. zw. *podpuszczki* na mleko.

3. Maltoza (Maltobioza) $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$ daje przy rozkładzie hydrolitycznym dwie cząsteczki d-glikozy. Posiada charakter aldehydowy, dając osazon izomeryczny z laktosazonem. Budowa zatem maltozy odpowiada schematowi:



Maltozę otrzymuje się przy rozkładzie skrobi pod wpływem enzymu zwanego *diastazą*, znajdującego się w kiełkujących nasio-

---

¹) Zamiast układu aldehydowego możliwy jest i tutaj układ γ-tlenkowy lub etylenotlenowy.

nach. Krystalizuje się w wodzie w postaci nader twardych igieł. Roztwory skręcają w prawo $[\alpha]_D^{20} = +137^0$.

Oprócz powyższych trzech ważnych bioz, zwrócimy jeszcze uwagę na mniej rozpowszechnione, jak *trehalozę* $C_{12}H_{22}O_{11} + 2H_2O$, znajdowaną w niektórych grzybach *(Boletus edulis)*, dającą przy rozkładzie hydrolitycznym glikozę, *melibiozę* $C_{12}H_{22}O_{11}$, wytwarzającą się przy rozkładzie hydrolitycznym t. zw. melitriozy i *izomaltozę*, otrzymaną także sztucznie przez działanie HCl na d-glikozę.

b) Sacharotriozy (Trójcukrowce)

odróżniają się od heksobioz tem, że dają przy rozkładzie hydrolitycznym trzy cząsteczki heksoz.

Najlepiej poznano *rafinozę*, zwaną też *melitriozą* $C_{18}H_{32}O_{16} + 5H_2O$, wyosobnioną z manny australijskiej, z nasion bawełny i w niewielkich ilościach z melasy rafineryj cukru trzcinowego. Pod wpływem środków hydrolitycznych rozkłada się na d-fruktozę i melibiozę, która z kolei daje d-glikozę i d-galaktozę. W wytworzeniu zatem cząsteczki rafinozy biorą udział trzy różne heksozy.

c) Wielosacharydy (Wielocukrowce).

Do t. zw. wielosacharydów zaliczamy ciała, które niewątpliwie stoją w pewnym bliskim stosunku do poprzednio omówionych cukrów złożonych i heksoz, których konstytucja jednak dotychczas nie jest znana. Są to ciała o wielkiej masie cząsteczkowej, których skład odpowiada wzorowi $(C_6H_{10}O_5)_x$. Pod wpływem czynników hydrolitycznych ulegają rozkładowi, dając wreszcie heksozy. Udało się stwierdzić, że rozkład ten odbywa się w pewnych określonych stadjach, które charakteryzuje powstawanie ciał pośrednich, o masie cząsteczkowej większej niż $C_6H_{12}O_6$.

Wielosacharydy dzielą się na skrobie, ciała pektynowe, gumy i drzewnik.

Skrobia (mączka, amylum) znajduje się w licznych komórkach roślinnych w postaci okrągłych lub podłużnych ziaren o strukturze organizowanej.

Ziarnka skrobiowe są nierozpuszczalne w wodzie i alkoholu. Przy ogrzewaniu z wodą do 50^0 pęcznieją i pękają, dając wreszcie

płyn gęsty, śluzowaty, zwany klajstrem skrobiowym. Ten ostatni skręca płaszczyznę polaryzowanego światła w prawo. Alkohol strąca z klajstru proszek biały, zwany skrobią rozpuszczalną.

Szczególnie charakterystyczną jest reakcja skrobi z jodem. Pod wpływem rozczynów jodu zabarwia się mianowicie na błękitno; zabarwienie to ginie przy ogrzewaniu i wraca znów po ochłodzeniu płynu.

Skrobia ogrzewana z kwasem solnym przemienia się w d-glikozę. Pod wpływem zaś diastazy daje naprzód dekstryny, które stopniowo rozkładając się, przeistaczają się w maltozę.

Amylozy są produktami rozkładu skrobi pod wpływem lasecznika *bacillus macerans* Schardingera; powstaje aceton i szereg ciał dobrze się krystalizujących, mianowicie czteroamyloza $(C_6H_{10}O_5)_4$, sześcioamyloza $(C_6H_{10}O_5)_6$ i ośmioamyloza $(C_6H_{10}O_5)_8$, które reagują z jodem dając barwne związki i nie redukują soli miedziowych. Z bezwodnikiem octowym dają trójacetylowe pochodne, które po odszczepieniu grup acetylowych przeobrażają się w dwuamylozę $(C_6H_{10}O_5)_2$ i trójamylozę $(C_6H_{10}O_5)_3$. Można się spodziewać, że dalsze badania nad temi ciałami rzucą dużo światła na istotną budowę skrobi.

Związki pektynowe są ciałami bardzo złożonemi, zawierającemi układ d-galaktozy, d-galakturonowego kwasu i pentozę; występują one w sokach roślinnych w postaci soli wapniowo-magnezowych.

Ciałami do zwykłej skrobi zbliżonemi są: *lichenina*, znajdująca się w licznych gatunkach liści roślinnych i dająca przy hydrolizie d-glikozę; *inulina*, występująca w korzeniach cykorji, dająca przy rozkładzie d-fruktozę; *karubina*, składnik chleba świętojańskiego, dająca przy rozkładzie d-mannozę i wreszcie *glikogen*, znajdujący się w wątrobie zwierząt. Glikogen, podobnie jak skrobia zwyczajna, daje pod wpływem kwasów d-glikozę, a pod wpływem enzymu diastazy maltozę. Skrobia nie zawiera grup aldehydowych, gdyż nie redukuje alkalicznego roztworu miedzi i nie reaguje z fenilohydrazynem.

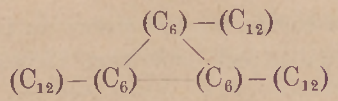
Dekstryny, o których była mowa wyżej, zwane także gumami skrobiowemi, są produktami metamorfozy wstecznej skrobi pod wpływem enzymów. Różnią się one od skrobi wielką rozpuszczalnością w wodzie, a także tem, że z jodem nie dają błękitnego zabarwienia. Tak zwany erytrodekstryn barwi się pod wpływem jodu na czerwono. Diastaza przemienia erytrodekstryn w achro-

dekstryn, którego roztwory nie barwią się pod wpływem jodu wcale. Achrodekstryn rozkłada się dalej pod wpływem diastazy, dając maltozę względnie izomaltozę.

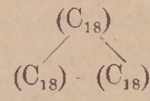
Według Maquenne'a ziarnka skrobi składają się z dwóch różnych węglowodanów. Jeden wchodzi w skład otoczki i otrzymał nazwę *amylopektynu*, a drugi tworzy wnętrzne ziarnka i nazywa się *amylozą*. Tylko pierwszy ma dawać z wodą klajster nie zabarwiający się jodem; amyloza natomiast nie ma zdolności wytwarzania klajstru ale ona jedynie daje z jodem błękitne połączenie. Ilość amylopektynu ma wynosić 15—20%, a amylozy 80—85%. Wreszcie przypuszcza się, że oba ciała stoją w związku genetycznym, że mianowicie amylopektyn jest związkiem wapniowym *amylozofosforowego kwasu*.

Syniewski nie podziela poglądów Maquenne'a. Według tego badacza ziarnka skrobi tworzą masę jednorodną a wzór skrobi jest $C_{216}H_{360}O_{180}$. Przy ogrzaniu klajstru skrobiowego pod ciśnieniem do 140° cząsteczka skrobi powiększa się o składniki 6 cząsteczek wody, przemieniając się w *amylodekstryn* o wzorze $C_{216}H_{372}O_{186}$. Ten ostatni zależnie od warunków rozszczepia się pod wpływem wyciągów słodowych, zawierających hydrolityczny enzym zwany *diastazą*, w rozmaity sposób. W temperaturze zwykłej rozszczepia się mianowicie amylodekstryn dając z jednej strony maltozę a z drugiej t. zw. *dekstryn graniczny* I, nie barwiący się jodem. Pośrednio tworzą się ciała, które z jodem barwią się na czerwono (erytrodekstryn). Dekstryn graniczny I pod wpływem świeżego wyciągu słodowego rozkłada się dalej dając *dekstrynozę*, która z kolei powoli rozkłada się na d-glikozę. Wyciąg słodowy ogrzany przez 15 minut do 78° powoduje rozkład amylodekstrynu (w temp. zwykłej) na dekstryn graniczny II, który jest kombinacją dwóch reszt, zawierających 18 atomów węgla, a więc reszt dwóch cząsteczek trójcukrowca. Dekstryn ten pod wpływem świeżego wyciągu słodowego odszczepia maltozę dając *maltodekstryn*, a potem odszczepia się jeszcze jedna cząsteczka maltozy, pozostawiając *dekstrynozę*, która wreszcie daje d-glikozę.

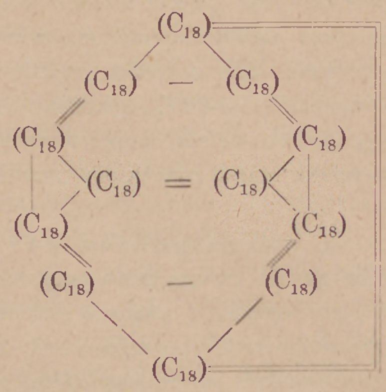
Trzy cząsteczki reszty dekstrynowej kojarzą się z sobą wytwarzając t. zw. *amylogen*, którego symbol Syniewski podaje jak następuje:



albo



gdzie C_6 oznacza resztę glikozową, a (C_{12}) maltozową. Cztery cząsteczki amylogenu dają, kojarząc się z sobą, cząsteczkę skrobi, którą wyraża wzór:



Drzewnik lub celuloza jest najwięcej skomplikowanym węglowodanem. Skład odpowiada wzorowi empirycznemu $(C_6H_{10}O_5)_x$. Drzewnik jest głównym składnikiem ścianek komórek roślinnych.

W celu otrzymania czystego drzewnika traktuje się włókna roślinne rozcieńczonym ługiem, następnie rozcieńczonym kwasem solnym, wodą, alkoholem i eterem, które usuwają szereg inkrustacyjnych substancyj.

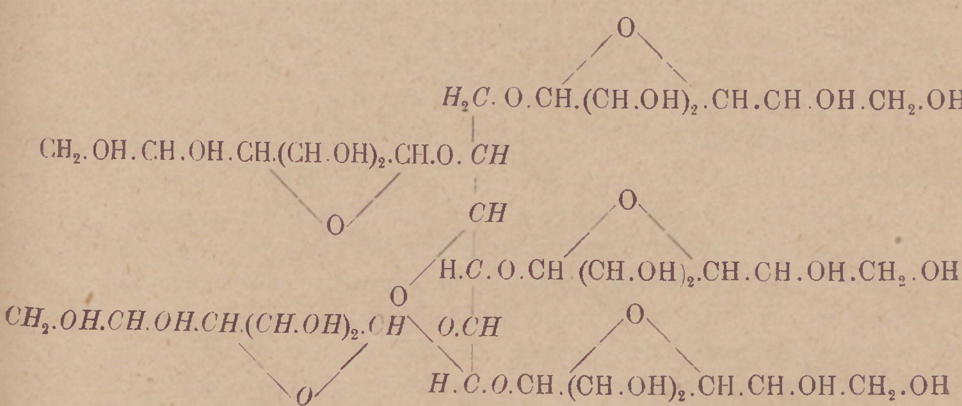
Drzewnik nie rozpuszcza się w zwykłych rozpuszczalnikach, nie wyłączając ługów i kwasów. Rozpuszcza się natomiast w t. zw. odczynniku Schweizera, amonjakalnym roztworze soli miedziowych. Z roztworu tego można strącić drzewnik w postaci białej galarety, dodając kwasu solnego lub roczczynu soli obojętnych. Wydzielona galareta po przemyciu alkoholem wysycha na proszek biały.

Pod wpływem kwasu solnego o średniej koncentracji drzewnik przemienia się w t. zw. hydrocelulozę, w stężonym zaś kwasie siarczanym rozpuszcza się stopniowo w zupełności, dając klajstrowaty płyn, z którego woda strąca biały proszek zwany *amyloidem.* Długotrwałe działanie wrzącego kwasu siarkowego powoduje kompletną hydrolizę drzewnika na d-glikozę. Grupy hydroksylowe

drzewnika mogą ulegać esteryfikacji. Acetylowy związek powstaje przy gotowaniu z mieszaniną kwasu octowego i bezwodnika octowego.

Na szczególną uwagę zasługuje fakt, że drzewnik ogrzewany z mieszaniną bezwodnika octowego i stężonego kwasu siarkowego do 120⁰ daje ośmioacetylową pochodną pewnych bioz, t. zw. celobiozy i izocelobiozy, które przy hydrolizie kompletnej rozkładają się na d-glikozę. Fakt ten przemawia za tem, że drzewnik posiada całkiem odmienną budowę, niż skrobia i nie może być uważany za wyższy polimer skrobi.

H e s s przypuszcza, że budowę celuloz można sobie wyobrazić posługując się następującym wzorem, w którym kursywą zaznaczone atomy wchodzą w skład celobiozy:



Tak pomyślany wieloglikozyd stanowić ma główny rdzeń cząsteczki, do którego siłami międzycząsteczkowemi przywiązane są jeszcze inne podobne.

Z punktu widzenia techniki bardzo ważne są estry azotowego kwasu i celulozy, t. zw. *nitrocelulozy*. Ilość grup kwasu azotowego łączących się z celulozą zależy zarówno od koncentracji kwasu azotowego stosowanego, jak od czasu działania. Najniższym produktem esteryfikacji jest związek, którego skład odpowiada wzorowi $C_{12}H_{18}O_8(ONO_2)_2$, najwyższym zaś $C_{12}H_{14}O_4(ONO_2)_6$, czyli t. zw. sześcionitroceluloza. Wszystkie odmiany tych estrów mają zastosowanie w praktyce. Nitrocelulozy o małej zawartości azotu (dwu- i czteronitrocelulozy) palą się wprawdzie gwałtowniej niż celuloza, lecz nie eksplodują. Służą one do wyrobu kolodjum, które jest roz-

tworem tych mieszanin w eterze i bywa stosowane do fabrykacji filmów fotograficznych, przy opatrunkach chirurgicznych i t. p. Ogrzewane z kamforą dają masę, która ma własność ciała plastycznego i zowie się celuloidem, używaną do wyrobu różnych przedmiotów galanteryjnych.

Nitrocelulozy o znacznej zawartości azotu noszą nazwę bawełny strzelniczej i służą do wyrobu materjałów wybuchowych. Bawełna strzelnicza jest wysoce zapalna, lecz paląc się nie wybucha. Wybuch jej powoduje się przez detonację innych ciał, n. p. t. zw. rtęci piorunującej. Naboje przygotowuje się z bawełny strzelniczej prasowanej; często używa się też mieszanin z nitrogliceryną. Niektóre tak zwane prochy bezdymne przygotowuje się w ten sposób, że nitrocelulozę rozpuszcza się w acetonie i roztwór odparowywa. Pozostaje masa żelatynowata, znacznie więcej szorstka niż produkt pierwotny, która ze względu na swoje własności fizyczne i wybuchowe może służyć do fabrykacji nabojów dla broni mało- i wielkokalibrowej.

Wreszcie znacznych ilości nitrocelulozy używa się w ostatnich czasach do fabrykacji sztucznego jedwabiu. Zasada tej fabrykacji polega na tem, że bardzo gęsty roztwór nitrocelulozy w eterze przeciska się przez specjalne przyrządy, z których wypływa w postaci cienkich nitek. Nitki spotykając się z płynem, w którym nitroceluloza się nie rozpuszcza n. p. alkoholem, twardnieją i wreszcie poddane działaniu NaHS ulegają denitracji. Zamiast roztworów nitrocelulozy stosują także roztwory zwykłej celulozy w odczynniku Schweizera lub roztwory acetylowanej celulozy.

Pod wpływem stężonego wodzianu potasowego ulega celuloza bardzo znamiennej przemianie. Wytwarza się mianowicie tak zwana alkaceluloza, która z siarczkiem węglowym daje ksantogenat celulozowy $C\begin{cases} S-O.C_6H_9O_4.NaOH \\ S-Na \end{cases}$. Produkt ten zwany w technice *wiskozą* (Cross, Bevan), wytwarza z wodą koloidalny płyn, mający rozliczne zastosowania.

Pod wpływem środków utleniających celuloza daje produkty zwane *oksycelulozą*.

Celulozy zapasowe albo *hemicelulozy* mają niektóre cechy wspólne z celulozą właściwą, ale różnią się od niej tem, że przy hydrolizie nie dają wyłącznie d-glikozy; przemianie tej ostatniej nie dają

wcale albo bardzo mało, a natomiast d-lewulozę, d-mannozę i d-galaktozę. Zależnie od głównego produktu hydrolizy nazywają je galaktanami, lewulo-mannanami, mannanami i t. p. Znajdują się w nasionach, galaktany roślin motylkowych, mannanany i lewulo-mannanany i galakto-mannanany w nasionach palmowych. Pod wpływem enzymów w procesie kiełkowania ulegają hydrolizie w przeciwstawieniu do *pentozanów*, które zdaje się nie odgrywają roli odżywczej. Do ważniejszych pentozanów należą ksylany, dające przy hydrolizie l-ksylozę, znajdujące się w drzewie, słomie i otoczkach nasiennych otrębach).

20. Pochodne kwasu węglowego.

Niniejszy rozdział poświęcony jest pochodnym kwasu węglowego, których nie uwzględnia się zazwyczaj w wykładzie chemji nieorganicznej i które mogą być uważane za ciała macierzyste związków skomplikowanych, ważnych zarówno z punktu widzenia teoretycznego, jak biologicznego.

a) Estry i chlorki kwasu węglowego.

Jak wiadomo, nie znamy dotychczas bezwodnego kwasu węglowego $CO\langle^{OH}_{OH}$, który formalnie możnaby też uważać za kwas hydroksymrówkowy. Zdołano natomiast otrzymać estry nietylko kwasu o wzorze powyższym, ale także hipotetycznego kwasu ortowęglowego. Pierwsze powstają przy działaniu fosgenu na alkohole lub jodków alkilów na sól srebrową kwasu węglowego:

$$COCl_2 + 2HOC_2H_5 = 2HCl + CO\langle^{OC_2H_5}_{OC_2H_5}$$

$$CO\langle^{OAg}_{OAg} + 2IC_2H_5 = 2AgI + CO\langle^{OC_2H_5}_{OC_2H_5}.$$

Estry zaś kwasu ortowęglowego powstają, gdy współdziałają t. zw. chloropikryna i alkoholany:

$$CCl_3NO_2 + 4NaOCH_3 = C(OCH_3)_4 + 3NaCl + NaNO_2.$$

Ogólne reakcje estrów kwasu węglowego są analogiczne do estrów innych kwasów.

Tlenochlorek węglowy czyli *fosgen* $COCl_2$, mający liczne zastosowania w syntezach, powstaje przy bezpośredniem kojarzeniu się tlenku węgla z chlorem, w obecności światła słonecznego. Jest to gaz bezbarwny, który w temperaturach niższych się skrapla, dając płyn wrzący w temp. 8°. Rozpuszcza się łatwo w kwasie octowym i węglowodorach, a szczególnie w toluenie.

W nowożytnej technice wojennej znalazł zastosowanie jako gaz trujący.

Fosgen można uważać za chlorek kwasu węglowego. Atomy chloru zawarte w jego cząsteczce odznaczają się wielką energją chemiczną i mogą podstawiać się łatwo przez różne inne atomy lub atomowe grupy. Pod wpływem wody fosgen ulega rozkładowi, dając kwas solny i bezwodnik węglowy

$$CO\langle{Cl \atop Cl} + 2HOH = 2HCl + H_2O + CO_2.$$

Z alkoholem reaguje w dwojaki sposób. Daje mianowicie albo estry kwasu węglowego (patrz wyżej), albo t. zw. estry kwasu chlorowęglowego

$$COCl_2 + HOC_2H_5 = HCl + Cl.COOC_2H_5.$$

Te ostatnie powstają przez działanie alkoholem na płynny silnie chłodzony fosgen.

Estry kwasu chlorowęglowego łatwo reagują z ciałami zawierającemi grupy hydroksylowe, dając t. zw. pochodne karbometoksylowe np.:

$$R - OH + Cl.CO.OCH_3 = HCl + R - O - CO.OCH_3$$

Pod wpływem amonjaku fosgen daje dwuamid kwasn węglowego czyli mocznik.

b) Amidy kwasu węglowego.

Zgodnie z dwuzasadowym charakterem kwasu węglowego znane są amid i dwuamid kwasu węglowego, pierwszy wprawdzie tylko w postaci pochodnych. Amid $HO.CONH_2$ nosi nazwę *kwasu karbaminowego*. Sól jego amonowa otrzymuje się przy bezpośredniej reakcji pomiędzy suchym bezwodnikiem węglowym i amonjakiem

$$CO_2 + 2NH_3 = CO(ONH_4)NH_2.$$

Jest to stała przymieszka handlowego węglanu amonowego.

Estry kwasu karbaminowego, zwane *uretanami*, otrzymuje się przy działaniu amonjaku na estry kwasu chlorowęglowego

$$Cl.COOC_2H_5 + 2NH_3 = NH_4Cl + NH_2.COOC_2H_5.$$

Są to ciała dobrze się krystalizujące, łatwo rozpuszczalne w alkoholu, eterze i wodzie.

Ester etylowy $NH_2.COOC_2H_5$ topi się w temp. 50°, a wre w 184°. Pod wpływem stężonego kwasu azotowego przemienia się w nitrouretan $O_2N.NH.COOC_2H_5$.

1. **Mocznik**, dwuamid kwasu węglowego $NH_2.CO.NH_2$. Ciało te wyosobnił z moczu po raz pierwszy Rouell w roku 1773.

Sztucznie można mocznik otrzymać, ogrzewając wodny roztwór cyjanianu amonowego (Wöhler, 1828):

$$N \equiv CONH_4 \rightarrow NH_2.CO.NH_2.$$

Przemiana ta jest odwracalna Przy ogrzewaniu rozcieńczonego roztworu wodnego mocznika do 100° część niewielka (około 5%) przetwarza się w cyjanian amonowy.

Inna metoda, podana przez Jakóba Natansona, otrzymywania mocznika polega na współdziałaniu fosgenu z amonjakiem:

$$CO\langle{}^{Cl}_{Cl} + 2NH_3 = 2HCl + CO\langle{}^{NH_2}_{NH_2}.$$

Mocznik krystalizuje się w pryzmach rombowych, łatwo rozpuszczalnych w wodzie i alkoholu, bardzo trudno rozpuszczalnych w eterze. Punkt topl. 132°.

Z kwasami wytwarza mocznik sole, z pośród których najwięcej charaktetystyczny jest azotan: $CO(NH_2)_2.HNO_3$. Wytwarzanie się tych soli niektórzy sprowadzają do zasadowych grup aminowych, zawartych w cząsteczce mocznika. Inni sądzą, że cząsteczka kwasu nie kojarzy się z grupą aminową. lecz z tlenem, że więc sole wytwarzane nie są solami amonowemi o budowie:

$CO\langle{}^{NH_2}_{NH_3.NO_3}$, lecz ${}^{H}_{NO_3}\rangle OC\langle{}^{NH_2}_{NH_2}$, to jest solami t. zw. *oksonowemi*, o których będzie mowa obszerniej w jednym z następujących rozdziałów.

Oprócz prostych soli wytwarza mocznik z solami metali ciężkich t. zw. sole podwójne. Azotan rtęciowy daje n. p. związek:

$$2CO(NH_2)_2 \,.\, Hg(NO_3)_2 \,.\, 3HgO$$

według równania:

$$2CO(NH_2)_2 + 4Hg(NO_3)_2 + 3H_2O = \\ = [2CO(NH_2)_2 \,.\, Hg(NO_3)_2 \,.\, 3HgO] + 6HNO_3$$

Na działanie wyższych temperatur mocznik nie jest bardzo wytrzymały. Przy ogrzewaniu wodnego roztworu ponad 100° mocznik daje amonjak i bezwodnik węglowy. Podobny rozkład zachodzi też przy ogrzewaniu mocznika z alkaljami lub kwasami pod wpływem pewnych bakteryj gnilnych.

Mocznik ogrzewany w nieobecności wody do temp. 150°—170° traci cząsteczkę amonjaku i wytwarza t. zw. *biuret*:

$$\begin{array}{l} NH_2—CO—NH_2 \\ NH_2—CO—NH_2 \end{array} - NH_3 = \begin{array}{l} NH_2—CO \\ NH_2—CO \end{array}\!\!>NH,$$

który krystalizuje się w igłach bezbarwnych, topniejących w temperaturze 150°. Charakterystyczna reakcja biuretu polega na zabarwianiu się pod wpływem soli miedziowych w alkalicznym roztworze na fioletowo.

Pod wpływem kwasu azotawego mocznik rozkłada się na bezwodnik węglowy, azot i wodę:

$$CO\!\!<\!\begin{array}{l} NH_2 \\ NH_2 \end{array} + \begin{array}{l} ONOH \\ ONOH \end{array} = CO_2 + 2N_2 + 3H_2O.$$

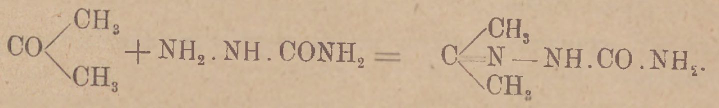
Atomy wodoru grup aminowych mocznika mogą podstawiać się przez rodniki alkilowe, przyczem powstają alkilowane pochodne mocznika. Jedna z metod otrzymywania tych ciał polega na ogrzewaniu kwasu cyjanowego z pierwszo- lub drugorzędnemi aminami:

$$CONH + NH_2 \,.\, CH_3 = NH_2 \,.\, CO \,.\, NH \,.\, CH_3.$$

W bliskim stosunku do mocznika stoi t. zw. *semikarbazyd* $NH_2 \,.\, CO \,.\, NH \,.\, NH_2$, wytwarzający się przy współdziałaniu kwasu cyjanowego i wodzianu hydrazynu:

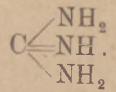
$$CONH + NH_2 - NH_2 = NH_2 \,.\, CO \,.\, NH \,.\, NH_2.$$

Semikarbazyd odgrywa dosyć ważną rolę jako odczynnik na grupy ketonowe i aldehydowe:

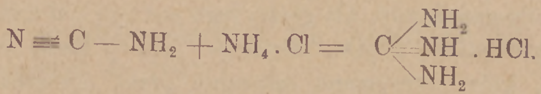


Powstające przytem produkty kondensacji noszą nazwę *semikarbazonów.*

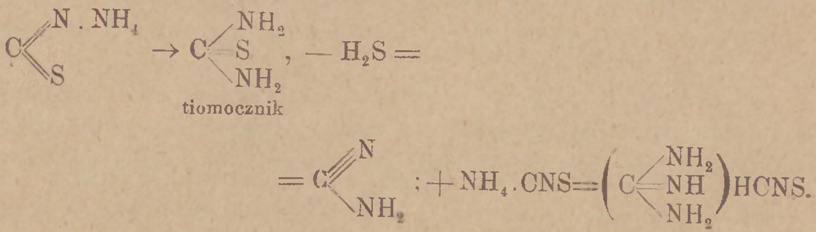
2. Guanidyna. W bliskim stosunku do mocznika stoi także guanidyna, którą można uważać za imidomocznik



Guanidynę wyosobniono między innemi z nasion wyki i ze soku buraków cukrowych. Sztucznie otrzymuje się guanidynę przy ogrzewaniu cyjanoamidu z chlorkiem amonowym:



Szczególnie praktyczny kształt otrzymuje powyższa synteza, jeżeli potrzebny cyjanoamid wytwarza się pośrednio n. p. przy ogrzewaniu rodanku amonowego:



tiomocznik

cyjanoamid

Guanidyna ma silniejszy zasadowy charakter niż mocznik. Łączy się energicznie nawet z kwasem węglowym. Azotan

$$C(NH)_2 . NH . HNO_3$$

jest ciałem trudno rozpuszczalnem.

Stężony kwas azotowy, albo mieszanina kwasu azotowego i siarkowego przemienia guanidynę w *nitroguanidynę*

$$C\begin{cases} NH_2 \\ NH \\ NH_2 \end{cases} + HONO_2 = H_2O + C\begin{cases} NH-NO_2 \\ NH \\ NH_2 \end{cases},$$

która pod wpływem środków redukujących przemienia się w *aminoguanidynę*:

$$C\begin{cases} NH-NH_2 \\ NH \\ NH_2 \end{cases}.$$

Aminoguanidyna jest ciałem mało trwałem, rozkładającem się przy gotowaniu z kwasami na bezwodnik węglowy, amonjak i hydrazyn:

$$NH = C\begin{cases} NH-NH_2 \\ NH_2 \end{cases} + 2H_2O = NH_2-NH_2 + CO_2 + 2NH_3.$$

3. Kreatyna. Atomy wodoru grup aminowych guanidyny można podstawić przez grupy alkilowe lub ich pochodne, przyczem powstają alkilo-guanidyny. Do grupy tego rodzaju ciał zaliczyć trzeba *kreatynę*, wyosobnioną z soku mięsnego. Jest to kwas metyloguanidynooctowy, który otrzymano sztucznie przez ogrzewanie cyjanoamidu z kwasem metyloaminooctowym:

$$C\begin{cases} NH_2 \\ \equiv N \end{cases} + \begin{matrix} CH_3 \\ H \end{matrix}\Big> N.CH_2.COOH = HN:C\begin{cases} NH_2 \\ N-CH_2.COOH. \\ \;| \\ CH_3 \end{cases}$$

Kreatyna traci przy ogrzewaniu z rozcieńczonemi kwasami wodę, przeobrażając się w bezwodnik, *kreatyninę*, normalny składnik moczu, jak również mięśni. Budowa jej odpowiada wzorowi:

$$HN = C\begin{cases} NH-CO \\ \;|\qquad\;\; | \\ N\;-\;CH_2 \\ \;| \\ CH_3 \end{cases}.$$

c) Siarkowe pochodne kwasu węglowego.

Analogiem bezwodnika węglowego jest siarczek węgla CS_2, powstający przy działaniu pary siarki na węgiel drzewny lub koks, w wyższej temperaturze.

Jest to płyn bezbarwny, wrzący w temperaturze 46°, załamujący silnie światło. Zapach posiada bardzo przykry, a szczególnie w stanie niezupełnej czystości.

Z pośród produktów przemiany siarczku węglowego na szczególną uwagę zasługują t. zw. *ksantogeniany*, wytwarzające się przy działaniu alkoholanów. Ksantogenian potasowy n. p. wytwarza się według równania następującego:

$$C\begin{cases}S\\S\end{cases} + \begin{matrix}OC_2H_5\\|\\K\end{matrix} = C\begin{cases}OC_2H_5\\S\\SK\end{cases}.$$

Jest to ciało łatwo się krystalizujące w żółtych igiełkach.

Wolne kwasy ksantogenowe nie są trwałe.

Analogiem wreszcie zwykłego mocznika jest t. zw. *tiomocznik* $C\begin{cases}NH_2\\S\\NH_2\end{cases}$, który otrzymuje się według metody wzorowanej na syntezie mocznika zwykłego. Ogrzewa się mianowicie sól amonową kwasu tiocyjanowego do 180°:

$$CSN\,.\,NH_4 \rightarrow C\begin{cases}NH_2\\S\\NH_2\end{cases}.$$

Tiomocznik krystalizuje się w rombowych pryzmach, rozpuszcza się łatwo w wodzie i gorącym alkoholu, trudno w eterze. Punkt topliwości 172°.

d) Ureidy, ureidokwasy i związki purynowe.

Związki omówione w niniejszym rozdziale stoją w bliskim stosunku do mocznika. Ze względu na wielką ich doniosłość fizjologiczną i stosunkowo wielką ich liczbę korzystnie jest traktować je jako grupę związków samodzielną.

Mocznik może łączyć się z kwasami, dając, jak to widzieliśmy, zwykłe sole, albo też może łączyć się z kwasami organicznemi z wydzieleniem dwu lub jednej cząsteczki wody, zależnie od tego, czy w reakcji biorą udział kwasy dwu- lub jednozasadowe, zgodnie z następującemi ogólnemi schematami:

$$CO\left\langle\begin{matrix}NH_2\\ NH_2\end{matrix}\right. + HO.CO.C_nH_{2n+1} = H_2O + CO\left\langle\begin{matrix}NH.CO.C_nH_{2n+1}\\ NH_2\end{matrix}\right.$$

$$CO\left\langle\begin{matrix}NH_2\\ NH_2\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}HO.CO\\ HO\ CO\end{matrix}\right\rangle C_nH_{2n} = 2H_2O + CO\left\langle\begin{matrix}NH-CO\\ NH-CO\end{matrix}\right\rangle C_nH_{2n}.$$

Związki tego rodzaju noszą nazwę *ureidów*. Produkty zaś kondensacji mocznika z dwuzasadowemi kwasami z wydzieleniem tylko jednej cząsteczki wody, odpowiadające ogólnemu wzorowi:

$$CO\left\langle\begin{matrix}NH-COC_nH_{2n}COOH\\ NH_2\end{matrix}\right.$$

noszą nazwę *ureidokwasów*.

Połączenia hydroksykwasów z mocznikiem także noszą nazwę ureidokwasów, choć w budowie różnią się nieco od powyższych, n. p.:

$$CO\left\langle\begin{matrix}NH-CH_2.COOH\\ NH_2\end{matrix}\right.$$

Ureid kwasu hydroksyoctowego powstaje skutkiem reakcji grupy hydroksylowej kwasu z grupą aminową mocznika. Ureidokwasy tego rodzaju wytwarzają zresztą łatwo bezwodniki:

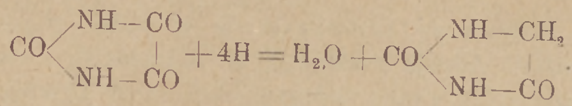
$$CO\left\langle\begin{matrix}NH-CH_2\\ \quad\ \ |\\ NH-CO\end{matrix}\right. .$$

α. Ureidy jednozasadowych kwasów

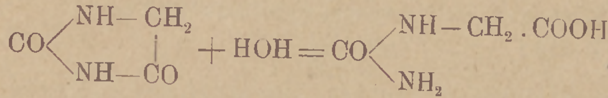
wytwarzają się przy działaniu chlorków kwasowych lub bezwodników na mocznik. Pod wpływem alkaljów ureidy te odtwarzają z łatwością komponenty. Do lepiej znanych ureidów tego rodzaju należy *formilomocznik* $CO\left\langle\begin{matrix}NH.CHO\\ NH_2\end{matrix}\right.$ i *acetylomocznik* $CO\left\langle\begin{matrix}NH.COCH_3\\ NH_2\end{matrix}\right.$, ciała krystaliczne, w wodzie i alkoholu mało rozpuszczalne.

β. Ureidy hydroksykwasów.

Najważniejszym ureidem tej kategorji jest *hydantoina*, produkt utlenienia kwasu moczowego. Sztucznie wytwarza się najłatwiej przez redukcję ureidu kwasu szczawiowego:



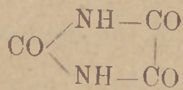
Hydantoina ulega przemianie na kwas *hydantoinowy* albo *glikolurowy* pod wpływem wrzącego roztworu wodnego wodzianu barowego:



Kwas hydantoinowy można też otrzymać, ogrzewając mocznik z glikokolem do 120°.

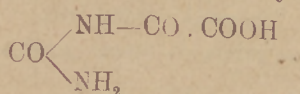
γ. Ureidy kwasów dwuzasadowych.

1. Kwas parabanowy czyli **ureid kwasu szczawiowego**



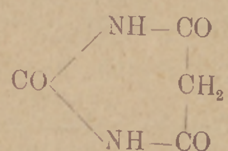
powstaje przy utlenianiu kwasu moczowego lub aloksanu. Sztucznie otrzymuje się go, ogrzewając kwas szczawiowy z mocznikiem w obecności tlenochlorku fosforowego. Ureid ten, jak zresztą większość ureidów ma charakter kwasu, który mu nadają grupy iminowe NH. Wodór tych ostatnich może podstawiać się przez metale.

Pod wpływem wodziauu sodowego lub lepiej bromu kwas parabanowy przemienia się w kwas oksalurowy:



który z kolei przy silniejszem ogrzewaniu z alkaljami rozkłada się na kwas szczawiowy i mocznik.

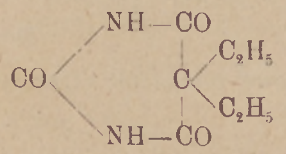
2. Kwas barbiturowy czyli **ureid kwasu malonowego**



otrzymuje się przy ogrzewaniu kwasu malonowego z mocznikiem w obecności tlenochlorku fosforowego w temp. 100°.

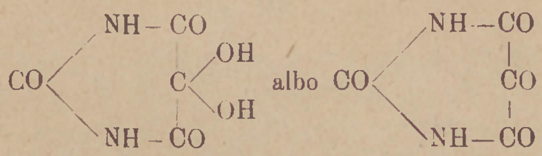
Kwas barbiturowy krystalizuje się w wodzie w postaci dużych pryzmatów. Alkalja rozkładają go na mocznik i kwas malonowy. Na szczególną uwagę zasługuje okoliczność, że wodory grupy metylenowej (CH_2) mogą podstawiać się, podobnie jak w kwasie malonowym przez brom, grupę nitrową, a nawet oksimidową (NOH).

3. **Weronal** czyli dwuetylobarbiturowy kwas

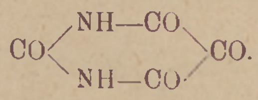


jest środkiem nasennym. Proszek biały krystaliczny, dość trudno rozpuszczalny w wodzie, łatwo w eterze i acetonie. Punkt topliwości 191°.

4. **Aloksan** czyli **ureid kwasu mezoksalowego**



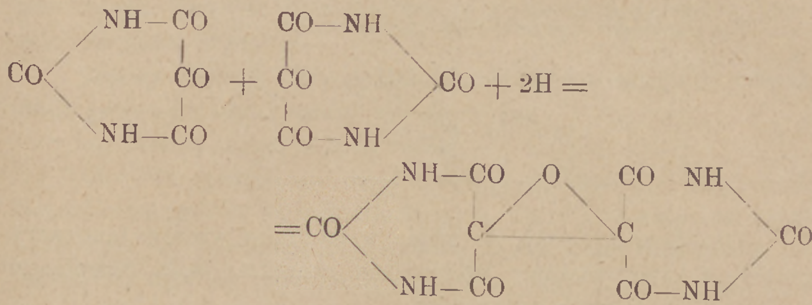
otrzymuje się przy utlenieniu kwasu moczowego. Jest to ciało o własnościach silnie kwaśnych, krystalizujące się w pryzmach rombowych, zawierających trzy cząsteczki wody, które łatwo ulegają wydzieleniu. Powstające kryształki tracą jeszcze jedną cząsteczkę wody w temp. 150° i odpowiadają wówczas wzorowi:



Pod wpływem wodzianu barowego aloksan przemienia się w odpowiedni kwas ureidowy, zwany *aloksanowym*

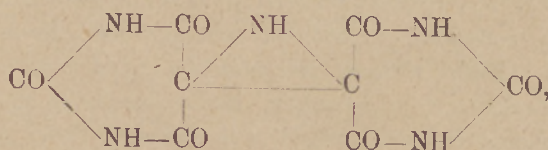
$$NH_2 . CO . NH . CO . CO . COOH.$$

5. **Aloksantyna.** Związki redukujące przemieniają aloksan w *aloksantynę*. Powstawanie tego ciała, będącego przedstawicielem t. zw. dwureidów, tłumaczy równanie następujące:



Aloksantynę można zresztą otrzymać także z kwasu moczowego, traktując go rozcieńczonym kwasem azotowym, albo z konwicyny, składnika wyki *(Vicia sativa)* przez ogrzewanie z rozcieńczonym kwasem siarkowym lub solnym. Roztwory aloksantyny zabarwiają się pod wpływem chlorku żelazowego i amonjaku na błękitno, a z wodzianem barowym dają osad fioletowy.

6. Kwas purpurowy. Analogiem aloksantyny jest t. zw. *kwas purpurowy*



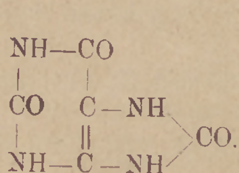
wytwarzający się z aloksantyny przy ogrzewaniu z amonjakiem do 100°. Jednocześnie z podstawieniem atomu tlenu przez grupę iminową odbywa się wytworzenie soli amonowej składu

$$C_8H_4(NH_4)N_5O_6 + H_2O,$$

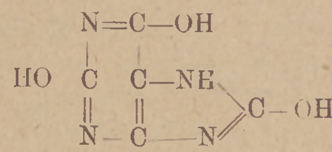
zwanej *mureksydem*, ciałem, które dawniej stosowane w technice jako barwnik czerwony.

δ. Związki purynowe.

W bliskim stosunku do wyżej omówionych pochodnych mocznika stoją t. zw. ciała purynowe. Jednym z najważniejszych ich przedstawicieli jest *kwas moczowy*. Na zasadzie licznych badań nadano mu wzór:

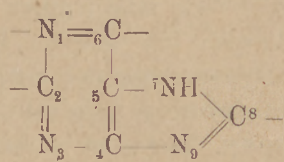


Nie mniejsze uprawnienie ma schemat:



Oba te wzory stoją do siebie w stosunku wzorów tautomerycznych, a kwas moczowy istotnie ma charakter ciała reagującego w myśl dwu różnych schematów.

Ponieważ poznano szereg ciał, które, stojąc w bliskim stosunku do kwasu moczowego, zawierają ten sam układ zasadniczy:



więc zgodzono się powyższy schemat atomowy nazwać purynowym[1]), a ciała niżej omówione pochodnemi purynowemi. Kwas moczowy wobec tego należy uważać za trójhydroksypurynę, albo ściślej 2,6,8-trójhydroksypurynę, przyczem liczby oznaczają, zgodnie z powyższym schematem, atomy węgla, wchodzące w skład purynowego układu, do których przyczepiony jest układ OH.

Kwas moczowy odkrył w roku 1776 Scheele w kamieniach moczowych. Potem stwierdzono jego obecność w każdym moczu zwierząt mięsożernych, w wydzielinach ptasich i żmij, jak również we krwi i mięśniach. Krystalizuje się w drobnych płytkach, nierozpuszczalnych w alkoholu i eterze, a trudno rozpuszczalnych w wodzie. Przy odparowaniu kwasu moczowego z kwasem azotowym otrzymuje się ciało żółte, które pod wpływem amonjaku zabarwia się na purpurowo. Jest to bardzo wrażliwy odczyn, zwany mureksydowym (por. wyżej).

Grupy hydroksylowe kwasu moczowego można podstawić działaniem chlorku fosforowego przez atomy chloru, a powstające w ten sposób chloropuryny są punktem wyjścia w syntezach innych pochodnych purynowych.

Kwas moczowy zachowuje się na podobieństwo słabych dwu-

---

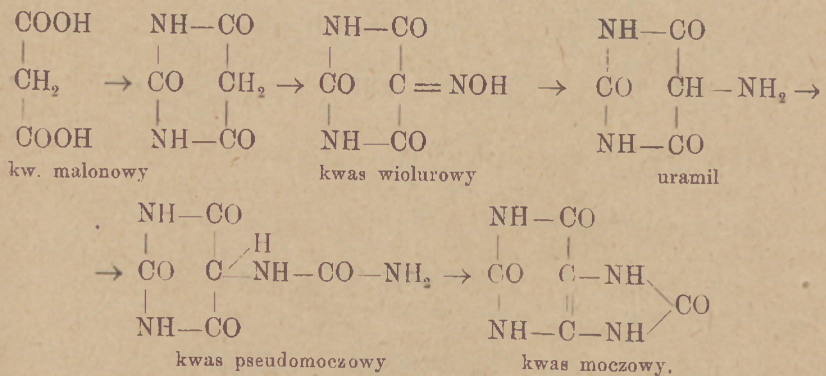
[1]) Od wyrazów »purum« i »uricum«.

zasadowych kwasów. Sole kwaśne są trudno rozpuszczalne w wodzie, obojętne łatwo.

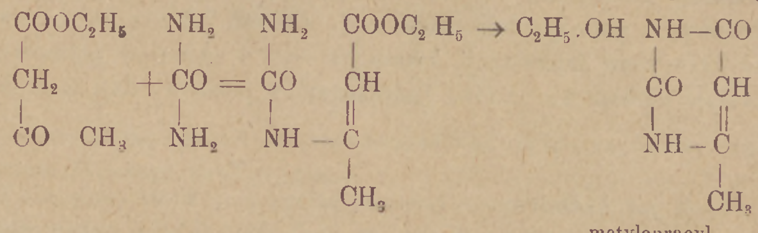
Znamy obecnie kilka syntez kwasu moczowego, które potwierdzają powyżej podane wzory konstytucyjne.

a) Synteza z kwasu malonowego.

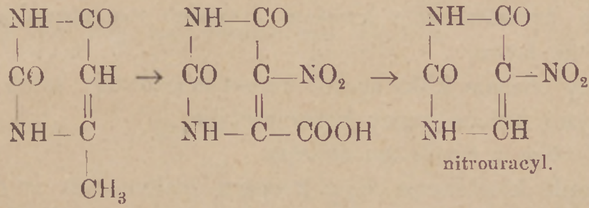
Mocznik kondensuje się z kwasem malonowym w obecności tlenochlorku fosforu na malonilomocznik, który pod wpływem kwasu azotawego dają pochodną oksimidową, t. zw. kwas wiolurowy. Ten ostatni poddaje się redukcji, przyczem powstaje t. zw. uramil, który ogrzewany z cyjanianem potasowym przemienia się w kwas pseudomoczowy. Z tego zaś otrzymuje się właściwy kwas moczowy pod wpływem wrzącego kwasu solnego. Przemiany powyższe ilustrują schematy następujące:



b) Podobna do powyższej jest synteza kwasu moczowego, w której punktem wyjścia jest ester acetooctowy. Ester ten łączy się z mocznikiem, dając β-uraminokrotonowy ester, który przy zmydleniu traci cząsteczkę wody i daje cyklowy ureid, metylouracyl:

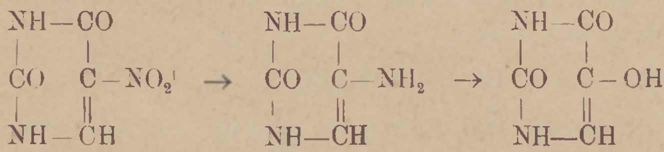


Metylouracyl daje pod wpływem kwasu azotowego kwas nitrouracylokarbonowy, którego sól potasowa, ogrzewana z wodą, traci cząsteczkę bezwodnika węglowego, dając sól potasową nitrouracylu:

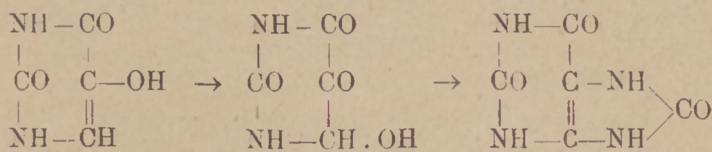


nitrouracyl.

Nitrouracyl daje przy redukcji aminouracyl, który traci łatwo amonjak, przemieniając się w hydroksyuracyl, zwany także kwasem izobarbiturowym. Pod wpływem bromu hydroksyuracyl przemienia się w kwas izodialurowy, który, kondensowany w obecności kwasu siarkowego z mocznikiem, daje kwas moczowy:



hydroksyuracyl.

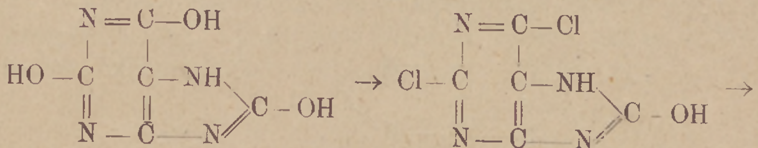


hydroksyuracyl — kwas izodialurowy — kwas moczowy.

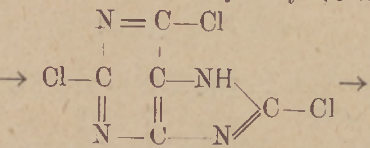
Kwas moczowy daje pod wpływem środków utleniających szereg produktów, które interesują z tego powodu, że występują niekiedy w moczu. Charakter powstających ciał zależy od natury utleniaczy i warunków utleniania. Kwas azotowy przemienia kwas moczowy w mezoksalilomocznik czyli aloksan i kwas parabanowy. Pod wpływem mieszaniny kwasu solnego i chloranu potasowego powstaje aloksan i mocznik. Nadmanganian potasowy daje alantoinę.

Jak już nadmieniono, poznano szereg ciał, które podobnie jak kwas moczowy, można uważać za pochodne układu purynowego, a które w ustrojach zwierzęcych i roślinnych odgrywają ważną rolę. Szczególnie ważne są *ksantyna, guanina, hipoksantyna* i *adenina*, występujące jako produkty rozkładu skomplikowanych ciał

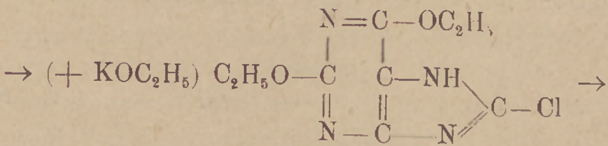
białkowych t. zw. nukleoproteidów. Dzięki usiłowaniom głównie Emila Fischera można wspomniane ciała otrzymywać sztucznie z kwasu moczowego. W przemianach tych pierwszorzędną rolę odegrała wspomniana już reakcja kwasu moczowego z pięciochlorkiem fosforu, pod wpływem którego grupy hydroksylowe kwasu moczowego podstawiają się przez atomy chloru. Otrzymane przytem chloropuryny odznaczają się szczególną łatwością, z jaką wchodzą w reakcję zarówno z amonjakiem, jak z wodorotlenkami metalicznemi lub alkoholanami, przyczem powstają wyżej wspomniane pochodne puryny. Niżej podane schematy tłumaczą się same przez się:



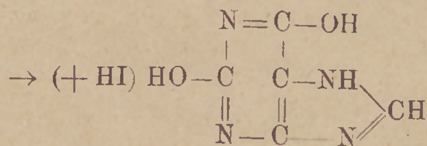
kwas moczowy 8-hydroksy 2, 6-dwuchloropuryna



trójchloropuryna

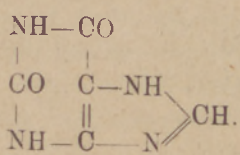


2, 6-dwuetoksy-8-chloropuryna

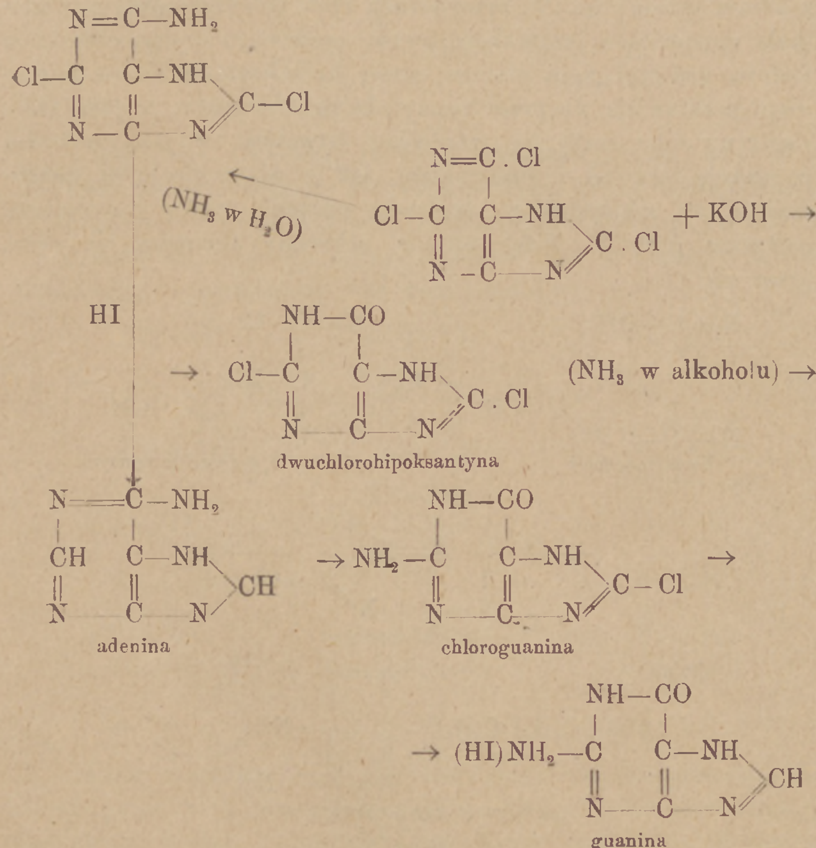


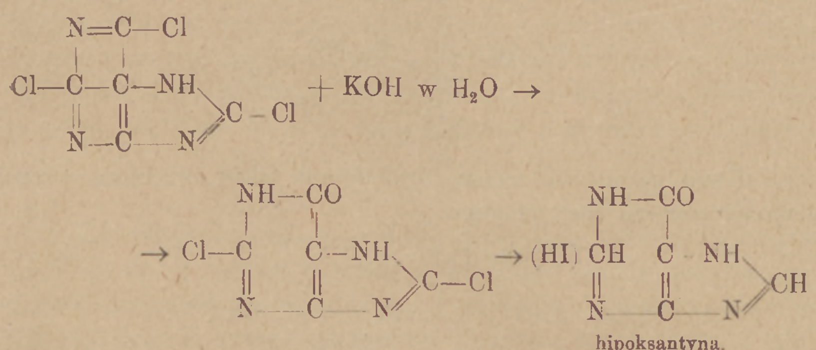
ksantyna.

Ksantynę można zresztą formułować także zapomocą wzoru tautomerycznego następującego:

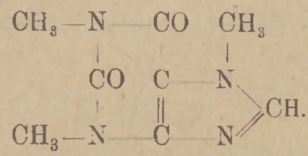


Przejście do guaniny, adeniny i hipoksantyny ilustrują wzory następujące:





Nie możemy wreszcie pominąć szeregu metylowych pochodnych niektórych wyżej omówionych ciał. Najważniejszem tego rodzaju ciałem jest *kafeina* (teina), 1, 3, 7-trójmetyloksantyna:



Kafeina jest składnikiem liści i owoców drzewa kawowego i liści herbaty.

Teofilina, znajdująca się w ekstraktach herbaty jest 1, 3-dwumetyloksantyną, a *teobromina* składnik owoców kakao — 3, 7-dwumetyloksantyną.

CZĘŚĆ DRUGA.

Cyklowe węglowodory i ich pochodne.

W części pierwszej omówiliśmy węglowodory alifatyczne, w których atomy podstawowe węgla łączyły się w łańcuchy normalne lub rozgałęzione. Obecnie omówimy węglowodory, których konstytucyjną cechą jest pierścieniowy układ atomów węgla. Naprzód zwrócimy się do ciał, które są izomeryczne z węglowodorami szeregu olefinowego, a więc posiadają ogólny wzór C_nH_{2n}. Nazywano je dawniej polimetylenami w ogólności, a poszczególnych przedstawicieli: trójmetylenem, czterometylenem, pięciometylenem i t. d. Obecnie stosuje się nazwy odpowiadające węglowodorom nasyconym o tej samej ilości atomów węgla, a dla odróżnienia od olefinów, dodają przystawkę „cyklo“ w każdym przypadku, n. p. cyklopropan, cyklobutan i t. d., ogólnie *cykloalkany.* Obok cykloparafinów C_nH_{2n}, znane są też cykloolefiny, analogi olefinów alifatycznych. Mają one wzory C_nH_{2n-2}, C_nH_{2n-4}, C_nH_{2n-6} i noszą ogólnie nazwę *cykloalkenów.* Zależnie od ilości obecnych wiązań podwójnych rozróżnia się pomiędzy *cykloalkadienami, cykloalkatrienami* i t. d. Szczególnie zaś ważne są węglowodory C_nH_{2n-6} szeregu aromatycznego, których najważniejszym przedstawicielem jest benzen.

A. Cykloparafiny (Cykloalkany).

1. **Cyklopropan** (trójmetylen) $\begin{array}{ccc} CH_2 & — & CH_2 \\ & \diagdown CH_2 \diagup & \end{array}$ otrzymuje się przy ogrzewaniu 1,3-dwubromopropanu (symetrycznego dwubromopropanu)

$$CH_2 . Br . CH_2 . CH_2 . Br$$

z pyłkiem cynkowym w obecności 70%-owego alkoholu. Jest to gaz skraplający się w temperaturze zwykłej pod ciśnieniem 5—6 atmosfer. Z bromem daje dwubromopropan, lecz reakcja zachodzi trudniej niż przy wytworzeniu dwubromopropanu z propylenu.

Na szczególną uwagę zasługuje fakt, że cyklopropan, podobnie jak zresztą wszystkie cykloparafiny, nie odtlenia obojętnego roztworu nadmanganianu potasu. Zapomocą tej reakcji można odróżniać cykloparafiny od olefinów, które odtleniają nadmanganian potasu z łatwością.

2. **Cyklobutan** (czterometylen) nie został dotychczas otrzymany. Znamy natomiast wyższy jego homolog metylo-cyklobutan, powstający z 1,4-dwubromopentanu pod wpływem sodu metalicznego:

$$CH_2 . Br — CH_2 — CH_2 — CHBr . CH_3 + 2Na =$$

$$= \begin{array}{l} CH_2 — CH — CH_3 \\ | \qquad\quad | \\ CH_2 — CH_2 \end{array} + 2NaBr.$$

3. **Cyklopentan** (pięciometylen) $\begin{array}{l} CH_2 — CH_2 \diagdown \\ | \qquad\qquad\quad > CH_2 \\ CH_2 — CH_2 \diagup \end{array}$ otrzymano z kwasu adipinowego w sposób następujący. Sól wapniowa kwasu adipinowego daje przy destylacji t. zw. cyklopentanon:

$$\begin{array}{l} CH_2 — CH_2 — COO \diagdown \\ | \qquad\qquad\qquad\qquad > Ca \\ CH_2 — CH_2 — COO \diagup \end{array} = CaCO_3 + \begin{array}{l} CH_2 — CH_2 \diagdown \\ | \qquad\qquad\quad > CO, \\ CH_2 — CH_2 \diagup \end{array}$$

który pod wpływem środków redukujących przemienia się w cyklopentanol: $\begin{array}{l} CH_2 — CH_2 \diagdown \\ | \qquad\qquad\quad > CH . OH. \\ CH_2 — CH_2 \diagup \end{array}$

Alkohol ten daje pod wpływem jodowodoru jodo cyklopentan, przemieniający się przy redukcji w cyklopentan:

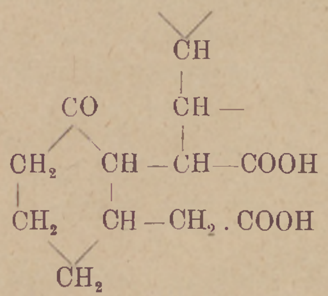
$$\begin{array}{l} CH_2-CH_2 \\ | \\ CH_2-CH_2 \end{array}\!\!>CHI \rightarrow \begin{array}{l} CH_2-CH_2 \\ | \\ CH_2-CH_2 \end{array}\!\!>CH_2.$$

Cyklopentan jest płynem bezbarwnym, wrzącym w temperaturze 50° – 51°C.

4. Cykloheksan (sześciometylen) $\begin{array}{l} CH_2-CH_2-CH_2 \\ | \qquad\qquad\quad | \\ CH_2-CH_2-CH_2 \end{array}$ otrzymuje się w sposób analogiczny jak poprzedni węglowodór, wychodząc z kwasu pimelinowego $\begin{array}{l} CH_2-CH_2-CH_2-COOH \\ | \\ CH_2-CH_2-COOH \end{array}$.

Jest to płyn bezbarwny o punkcie wrzenia 81°.

Cykloheksan wchodzi w skład licznych ciał spotykanych w żywych ustrojach, jak n. p. niektórych terpenów (porównaj kamfora). W nowszych czasach udało się też wykazać związek pomiędzy tym węglowodorem a składnikami *Digitalis purpurea*. *Digitogenina*, o wzorze $C_{26}H_{42}O_5$ daje przy utlenieniu kwas digitogenowy, w którym tkwi układ ketocykloheksanu:



Cykloheksan można też uważać za uwodorodniony benzen. Wrócimy jeszcze do niego i niektórych pochodnych w rozdziale o węglowodorach aromatycznych.

4. Cykloheptan (siedmiometylen) $\begin{array}{l} CH_2-CH_2-CH_2 \\ | \\ CH_2-CH_2-CH_2 \end{array}\!\!>CH_2$

otrzymano z kwasu korkowego: $\begin{array}{l} CH_2-CH_2-CH_2-COOH \\ | \\ CH_2-CH_2-CH_2-COOH \end{array}$.

Cyklooktanu, podobnie jak jeszcze wyższych cykloparafinów, dotychczas otrzymać nie zdołano. Zdaje się, że ciała tego rodzaju wogóle nie są zdolne do egzystencji, a powodem tego są stosunki

przestrzenne, na które tutaj tylko pobieżnie możemy zwrócić uwagę. Opierając się na koncepcji tetraedrycznej budowy węgla (patrz str. 88), według której wartościowości rozchodzą się w sposób równomierny w przestrzeni, dojdziemy do wniosku, że przy łączeniu się kilku węgli w pierścienie zajdą napięcia wewnątrz cząsteczek, które naogół będą przeciwdziałać ich wytwarzaniu się. Miarą tego napięcia może być odchylenie kierunku wartościowości poszczególnych atomów węgla od układu normalnego, gdy kąty określające kierunki wartościowości wynoszą 108°28′. Odchylenia owe dla poszczególnych układów pierścieniowych wynoszą: dla układu trójwęglowego 24°44′, czterowęglowego 9°34′, pięciowęglowego 0°44′, sześciowęglowego — 5°16′, siedmioczłonowego — 9°35′.

Z zestawienia tego wynika, że najtrwalszym układem cyklowym będzie pięciowęglowy. W innych napięcie jest znaczne, w trójwęglowym większe niż w czterowęglowym, i dlatego układy te mają tendencję do przeistaczania się w układy otwarte.

Nadmieniamy wreszcie, że w wytwarzaniu karbonowych pochodnych cykloparafinów ważną rolę odgrywają czterokarbonowe kwasy, mianowicie alkilenodwumalonowe (por. str. 179). Dają one pod wpływem bromu lub jodu albo jodku metylenu lub bromku etylenu estry kwasów cykloparafinowych, n. p.:

$$CH_2\begin{cases} CH(COOC_2H_5)_2 \\ CH(COOC_2H_5)_2 \end{cases} \rightarrow CH_2\begin{cases} C(COOC_2H_5)_2 \\ | \\ C(COOC_2H_5)_2 \end{cases} \rightarrow CH_2\begin{cases} CH\,.\,COOH \\ | \\ CH\,.\,COOH \end{cases}$$

ester kwasu metylenodwumalonowego — ester kwasu trójmetylenoczterokarb. — kwas trójmetylenodwukarb.

$$CH_2\begin{cases} CH_2-CH(COOC_2H_5)_2 \\ CH_2-CH(COOC_2H_5)_2 \end{cases} \rightarrow CH_2\begin{cases} CH_2-C(COOC_2H_5)_2 \\ \quad\quad\;| \\ CH_2-C(COOC_2H_5)_2 \end{cases} \rightarrow$$

ester kwasu trójmetylenodwumalonowego — ester kwasu czterokarb. cyklopentanu

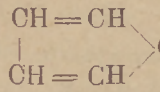
$$\rightarrow CH_2\begin{cases} CH_2-CH-COOH \\ \quad\quad\;| \\ CH_2-CH-COOH \end{cases}$$

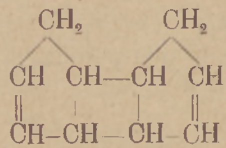
kw. dwukarbonowy cyklopentanu.

Niektóre cykloparafiny odkryto w nafcie kaukaskiej, mianowicie cyklopentan i cykloheksan. Ten ostatni otrzymano też, poddając intensywnej redukcji różne pochodne benzenu. Sam benzen

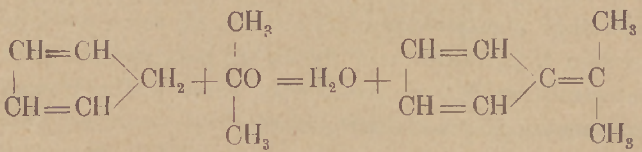
ogrzewany z jodowodorem do temp. 280° przemienia się w metylocyklopentan, fakt, który stoi w zgodzie z powyższemi uwagami, dotyczącemi stosunkowej trwałości układów cyklowych pięcio- i sześcioczłonowych.

B. Cykloolefiny.

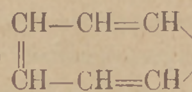
1. **Cyklopentadien**  znajduje się w smole węgla kamiennego. Węglowodór ten ulega łatwo polimeryzacji dając dwucyklopentadien, któremu nadaje wzór następujący:



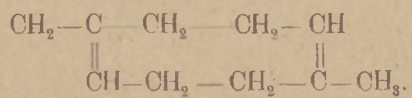
Z aldehydami i ketonami cyklopentadien reaguje w obecności wodzianu potasowego według równania:



dając węglowodory, które z powodu intensywnej ich barwy żółtej otrzymały nazwę *fulwenów*.

2. **Cykloheptatrien** albo tropiliden  jest produktem metamorfozy wstecznej niektórych alkaloidów, jak kokainy i atropiny.

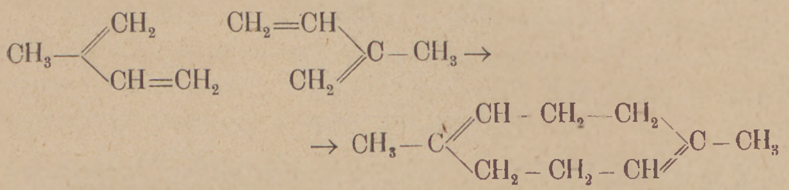
3. **Cyklooktadien**. Nowsze wreszcie badania nad kauczukiem i gutaperką zdają się przemawiać za tem, że ciała te pochodzą od metylowanego cyklooktadienu:



Kauczuk uzyskuje się z soku niektórych drzew podzwrotnikowych, zwłaszcza *Ficus elastica*. Sok ten pod wpływem powietrza

ulega polimeryzacji dając ciało elastyczne, o składzie węglowodoru, t. zw. kauczuk. Gutaperka otrzymuje się w sposób analogiczny z soku roślin rodziny *Sapotaceae* Są to ciała nierozpuszczalne w wodzie a rozpuszczalne w benzenie, chloroformie i dwusiarczku węglowym. Pod wpływem wysokiej temperatury kauczuk ulega rozkładowi na t. zw. izopren czyli 2-metylobutadien $H_2C:C(CH_3)—CH:CH_2$

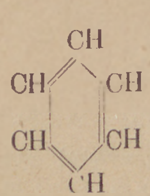
który ogrzany z kwasem octowym do 100° przekształca się znów w ciało bardzo podobne do kauczuku, przyczem stadjum przejściowem jest prawdopodobnie powstawanie z izoprenu metylocyklooktadienu:



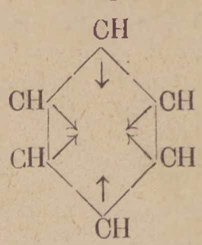
Kauczuk po pewnym czasie traci elastyczność i staje się skutkiem tego nieużytecznym. Zapobiega się temu poddając go wulkanizowaniu t. j. traktowaniu siarką lub połączeniami siarki w wyższej temperaturze. *Ebonit* jest bardzo silnie wulkanizowanym kauczukiem, zawierającym do 40% siarki.

C. Węglowodory aromatyczne.

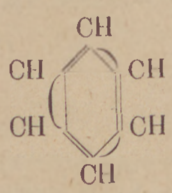
Najważniejszym węglowodorem tego szeregu jest benzen. Badania analityczne nadały mu wzór C_6H_6, który potwierdza się też przez oznaczanie masy cząsteczkowej. Sprawa budowy tego ciała nie jest jeszcze zupełnie załatwiona, musimy się liczyć z trzema wzorami, które mają mniej więcej jednakowe uprawnienie, mianowicie z wzorem Kekulégo, Armstronga-Bambergera i Thielego:



Wzór Kekulégo.



Wzór Armstronga-Bambergera.



Wzór Thielego.

Dwa ostatnie wzory są właściwie tylko modyfikacjami zasadniczego schematu, podanego przez Kekulégo, który grzeszy głównie tem, że przyjmuje w cząsteczce benzenu podwójne wiązania, których obecności eksperymentalnie wykazać nie można. Armstrong i Bamberger przypuszczają, że czwarte wartościowości atomów węgla niezużyte do łączenia ich w układ pierścieniowy i nasycania wodoru, skierowują się jakoby ku wnętrzu pierścienia benzenowego i tutaj nawzajem się wspólnie znoszą. Wzór wreszcie Thielego opiera się na hipotezie t. zw. wiązań parcjalnych.

Według tej hipotezy w ciałach zawierających wiązania podwójne w rzeczywistości zachodzi łączenie się dwóch atomów zapomocą jednostki wartościowości każdego z nich, lecz w procesie tym nie zużywa się całego zasobu energji określonej przez jednostkę wartościowości; część jej pozostaje nienaruszona. Zapomocą schematów stan taki można wyrazić w ten sposób:

$$C = C$$

Znak --- oznacza część wartościowości niezużytą, t. zw. parcjalną. W przypadku dwóch podwójnych wiązań:

$$C = C - C = C$$

wartościowości parcjalne środkowych węgli nawzajem się nasycają, dając t. zw. wiązanie podwójne bierne:

$$C = C - C = C$$

W układzie benzenowym, jak łatwo zrozumieć, muszą wytworzyć się trzy tego rodzaju wiązania bierne.

Węglowodory aromatyczne posiadają szereg cech, które je odróżniają w sposób bardzo znamienny od węglowodorów alifatycznych. Podczas gdy te ostatnie najczęściej nie ulegają wcale zmianie pod wpływem stężonego kwasu azotowego, węglowodory aromatyczne reagują z nim łatwo, dając nitrozwiązki:

$$C_6H_6 + HNO_3 = H_2O + C_6H_5NO_2.$$

Podobnie zachodzi reakcja ze stężonym kwasem siarkowym:

$$C_6H_6 + HO.SO_2.OH = H_2O + C_6H_5.SO_2.OH,$$

przyczem wytwarzają się t. zw. sulfonowe kwasy.

Owe nitrozwiązki dają przy redukcji aminy, w zasadzie podobne do aminów alifatycznych, lecz jako stadja przejściowe występują przytem związki azowe i azoksy-ciała, w szeregu alifatycznym tylko wyjątkowo spotykane. Podobnie też aromatyczne aminozwiązki dają pod wpływem kwasu azotawego ciała zwane dwuazowemi, podczas gdy zasady alifatyczne najczęściej w tych warunkach ulegają rozkładowi na alkohole.

Niemniej wybitnie odróżniają się chlorowcowe pochodne obu szeregów. Chlorki alkilów n. p. reagują, jak wiadomo, łatwo z amonjakiem lub wodorotlenkami metali. Chlorowcowe zaś pochodne benzenu opierają się działaniu tych ciał nadzwyczajnie energicznie.

Podczas gdy alkohole alifatyczne są ciałami o nader słabym charakterze kwasowym, hydroksylowe pochodne aromatycznych węglowodorów można zaliczyć do ciał wyraźnie kwaśnych.

Benzen. C_6H_6. Węglowodór ten odkryto w roku 1825 w gazie oświetlającym, a w 1845 stwierdzono, że jest stałym składnikiem smoły, powstającej przy suchej destylacji węgla kamiennego. Później stwierdzono, że smoła ta zawiera szereg innych ciał, stojących w bliskim do benzenu stosunku.

Destylacja sucha węgla kamiennego odbywa się na wielką skalę w celu otrzymania gazu oświetlającego i koksu. Do produkcji gazu nadają się najlepiej takie węgle, które zawierają dużo wodoru i palą się długim płomieniem. Do fabrykacji zaś koksu używa się głównie węgla ubogiego w wodór. Koks z takiego węgla otrzymany jest więcej zbity i twardy i nadaje się do procesów metalurgicznych lepiej, aniżeli koks z węgli długopłomiennych.

Destylacja węgla odbywa się w rurach żelaznych lub złożonych z ogniotrwałych cegieł. Lotne produkty destylacji wprowadza się zapomocą rur do odbieralników, w których główna masa smoły ulega skondensowaniu. Nie ulegający w tych warunkach skropleniu gaz oświetlający opuszcza owe odbieralniki i przechodzi przez płóczki wodne, w których osadza się reszta smoły przez gaz porwanej, a amonjak ulega rozpuszczeniu w wodzie. Gaz w ten sposób częściowo oczyszczony zawiera jeszcze niektóre zanieczyszczenia, jak cyjanowodór, który się usuwa w płóczkach, zawierających roztwór soli żelazawych; powstające połączenia cyjanu z żelazem przerabia się między innemi na żelazocyjanek potasowy. Zanieczyszczające związki siarkowe (H_2S, CS_2) usuwa się wreszcie, przepuszczając gaz przez komory wypełnione wodorotlenkiem żelazowym. Gaz oświe-

tlający składa się z wodoru (około 50%), metanu (35%), tlenku węglowego (8%), etylenu, acetylenu, benzenu, naftalenu (ogółem 3·5—4%), bezwodnika węglowego i azotu.

Drugi produkt destylacji węgla kamiennego przedstawia się w postaci gęstego czarnego płynu. Jest to skomplikowana mieszanina węglowodorów i ciał zawierających azot, siarkę i tlen. Benzen i wyższy jego homolog toluen stanowią około 1·5% całości, naftalen występuje w większych ilościach (5—10%). W celu wyosobnienia poszczególnych składników poddaje się smołę cząstkowej destylacji. Zazwyczaj odróżnia się cztery główne frakcje. Olej lekki wrzący w temp. 80°—170°, olej karbolowy 170°—240°, olej kreozotowy 240°—270° i olej antracenowy 270°—400°. W aparacie destylacyjnym powstaje wreszcie czarna masa, służąca do fabrykacji lakierów, brykietów i t. p.

Pierwsza frakcja zawiera benzen i jego homologi oprócz domieszek natury kwaśnej, które się usuwa przez przemywanie roztworem wodzianu potasowego. Oddzielenie benzenu od homologów i tych ostatnich od siebie uskutecznia się również przez staranną destylację cząstkową w t. zw. aparatach kolumnowych. Benzen wre w temp. 80·4°. Jest to płyn o zapachu charakterystycznym, bezbarwny, silnie załamujący światło. Punkt topliwości + 5·4°. Pali się płomieniem silnie kopcącym. Z roztworem amonjakalnym cyjanku niklawego daje charakterystyczny biały krystaliczny osad o odcieniu fiołkowym, składu $Ni(CN)_2 . NH_3 . C_6H_6$.

I. Jednosubstytuowane pochodne benzenu.

Zgodnie z wzorem Kekulégo atomy wodoru benzenu są w odniesieniu do zjawisk substytucyjnych równoznaczne, to znaczy, że benzen daje tylko jeden gatunek jednosubstytuowanych pochodnych ogólnego wzoru C_6H_5X. Rodnik C_6H_5 jest oczywiście jednowartościowy; jest analogiem alkilów i nosi nazwę *fenilu*, a rodniki aromatyczne wogóle otrzymały nazwę *arylów*.

1. Pochodne chlorowcowe. Najprostsza metoda otrzymywania tych ciał polega na bezpośredniem działaniu chlorowców na benzen, przyczem obok produktu substytucji wytwarza się chlorowcowodór:

$$C_6H_6 + Br_2 = C_6H_5 . Br + HBr.$$

W przypadku jodu należy wydzielający się jodowodór usuwać natychmiast, albo przez działanie tlenku rtęciowego, albo kwasu jodowego.

Inna metoda polega na działaniu chlorku lub bromku miedziawego, albo jodku potasowego na chlorowcowe połączenia t. zw benzenodwuazonu:

$$C_6H_5 . N_2 . Cl = C_6H_5Cl + N_2.$$

Chlorobenzen jest płynem bezbarwnym, wrzącym w temperaturze 132°; *bromobenzen* wre w temp. 157°, a *jodek fenilu* w 188°. Na szczególną uwagę zasługują połączenia tych ciał z magnezem metalicznym, które w licznych syntezach odegrały ważną rolę:

$$C_6H_5Br + Mg = C_6H_5 - Mg - Br.$$

Jodek fenilu ma własność łączenia się z dwoma atomami chloru, dając połączenie $C_6H_5ICl_2$, które pod wpływem wodzianu sodowego daje przemijająco związek $C_6H_5I(OH)_2$, który przeobraża się wreszcie w t. zw. *jodozobenzen* C_6H_5IO, ciało żółte, które przy utlenienin daje *jodobenzen* $C_5H_5IO_2$, analogiczne do niżej omówionego nitrobenzenu.

Chlorowcowe pochodne benzenu nazywają też chlorowco-fenilami.

2. Hydroksybenzen, fenol (kwas karbolowy), benzenol. W przeciwstawieniu do chlorowcowych pochodnych węglowodorów alifatycznych chlorowcobenzeny reagują z wodzianami alkaljów tylko bardzo trudno. Przez działanie zatem alkaljów nie można otrzymać z dobrą wydajnością hydroksybenzenu z chlorowcobenzenów. Substytucja atomu wodoru benzenu przez grupę hydroksylową uskutecznia się natomiast łatwo, jeżeli t. zw. benzenosulfonowy kwas poddaje się działaniu alkaljów w wysokich temperaturach.

W celu przygotowania benzenosulfonowego kwasu rozpuszcza się benzen w stężonym kwasie siarkowym i ogrzewa mieszaninę słabo na kąpieli wodnej. Z chwilą gdy próbka płynu nie da z wodą zmętnienia na znak, że cała ilość benzenu uległa przemianie, dodaje się soli kuchennej, pod wpływem której wydziela się sól sodowa kwasu benzenosulfonowego:

$$C_6H_5 . SO_2 . ONa.$$

Reakcję zachodzącą przy ogrzewaniu powyższej soli z wo-

dzianem sodowym w temperaturze wyższej odźwierciedla równanie następujące:

$$C_6H_5 . SO_2 . ONa + NaOH = C_6H_5OH + Na_2SO_3.$$

Fenol jest ciałem bezbarwnem, topiącem się w temper. 43°, nader łatwo rozpuszczalnem w wodzie. Posiada charakterystyczny zapach i własności trujące. Bywa stosowany jako środek dezynfekcyjny.

Fenol, podobnie jak hydroksylowe pochodne innych aromatycznych węglowodorów, zawierające grupę OH w związku z węglem układu benzenowego posiada własności kwaśne. Z wodorotlenkami alkaljów wytwarza sole n. p C_6H_5OK, które jednak łatwo ulegają rozkładowi pod wpływem bezwodnika węglowego. Fenolany reagują łatwo z chlorowcowemi pochodnemi alkilów, przyczem powstają etery fenolowe:

$$C_6H_5OH + IC_2H_5 = KI + C_6H_5OC_2H_5.$$

Pod wpływem pięciochlorku fosforu grupę hydroksylową fenolu można podstawić przez chlor; reakcja zachodzi jednak trudniej, niż w przypadku alkoholów alifatycznych.

Większą część fenolu używanego w technice do produkcji barwników i preparatów farmaceutycznych otrzymuje się przy destylacji smoły węgla kamiennego.

3. Nitrobenzen $C_6H_5 . NO_2$ otrzymuje się, jak już wyżej wspomniano, przy bezpośredniem działaniu kwasu azotowego na benzen. W technice przy otrzymywaniu wielkich ilości nitrobenzenu, odgrywającego wielką rolę w fabrykacji barwników i środków leczniczych, stosuje się zamiast kwasu azotowego, mieszaninę tego ostatniego z kwasem siarkowym, który wiążąc wodę wydzieloną przy nitracji, przyspiesza reakcję.

Nitrobenzen jest płynem żółtawym, o zapachu podobnym do zapachu gorzkich migdałów. Wre w temp. 208° i krzepnie w 5·5°. Nitrobenzen jest trucizną.

Pod wpływem środków redukujących przemienia się, zależnie od ich natury i warunków zewnętrznych, w różne ciała, z pośród których najważniejszem jest anilina.

4. Anilina $C_6H_5NH_2$, **feniloamin** (feniljak) jest, jak wzór jej poucza, ciałem, które można porównać z metylaminem lub pier-

wszorzędnemi aminami wogóle. Powstawanie jej przy redukcji z nitrobenzenu tłumaczy równanie następujące:

$$C_6H_5NO_2 + 6H = 2H_2O + C_6H_5NH_2.$$

Czynnikami redukującemi, w tym przypadku najczęściej stosowanemi, są: cyna, żelazo lub cynk i kwas solny.

W zasadzie reakcję można formułować jak następuje:

$$C_6H_5NO_2 + 2Fe + 6HCl = C_6H_5NH_2 + 2FeCl_3 + 2H_2O,$$

lecz w praktyce zużywa się tylko $^1/_{40}$ ilości kwasu solnego przez powyższe równania wymaganej.

Anilina jest płynem bezbarwnym. wrzącym w temper. 189°, a zestalającym się w — 8°, o własnościach trujących.

Anilina jest aminem pierwszorzędnym. Atomy wodoru grupy aminowej mogą być podstawione przez rodniki alifatyczne (alkile) lub też aromatyczne (aryle). Znane są też oczywiście pochodne aniliny, zawierające na miejscu atomów wodoru grupy aminowej jednocześnie rodnik alkilowy i arylowy. Zależnie od ilości atomów grupy aminowej podstawionych przez grupy alkilowe (arylowe), otrzymuje się zasady drugo- lub trzeciorzędne.

5. **Metyloanilina** $C_6H_5NH.CH_3$. Zasadę tę otrzymuje się przy ogrzewaniu aniliny z chlorkiem lub bromkiem metylu:

$$C_6H_5NH_2 + Cl.CH_3 = HCl + C_6H_5.NH.CH_3.$$

Inna metoda polega na metylowaniu acetanilidu (patrz niżej).

$$C_6H_5.N\begin{cases}COCH_3\\H\end{cases} \rightarrow C_6H_5.N\begin{cases}COCH_3\\Na\end{cases} + CH_3I = $$

$$= NaI + C_6H_5.N\begin{cases}COCH_3\\CH_3\end{cases}$$

$$C_6H_5.N\begin{cases}COCH_3\\CH_3\end{cases} + NaOH = C_6H_5.N\begin{cases}H\\CH_3\end{cases} + NaOCO.CH_3.$$

Metyloanilina, jako zasada drugorzędna, reaguje z łatwością z kwasem azotawym, dając nitrozamin, który przy redukcji przeobraża się w odpowiedni hydrazyn:

$$C_6H_5.N\begin{cases}CH_3\\H\end{cases} + HO.NO = H_2O + C_6H_5.N\begin{cases}CH_3\\NO\end{cases}$$

$$C_6H_5 . N\begin{matrix} / CH_3 \\ \backslash NO \end{matrix} + 4H = 2H_2O + C_6H_5 . N\begin{matrix} / CH_3 \\ \backslash NH_2 \end{matrix} .$$

6. **Dwufenilamin** albo **feniloanilina** $C_6H_5 . NH . C_6H_5$ powstaje przy ogrzewaniu chlorowodorku aniliny z aniliną

$$C_6H_5 . NH_3Cl + H_2N . C_6H_5 = NH_4Cl + C_6H_5NHC_6H_5 .$$

Jest to ciało o własnościach słabiej zasadowych, aniżeli analogicznie zbudowana metyloanilina, krystalizujące się w blaszkach o punkcie topl. 54°. Sole dwufenilaminu n. p. $C_6H_5 . NH . C_6H_5 . HCl$ ulegają z łatwością rozkładowi pod wpływem wody. Wodór grupy iminowej może podstawiać się przez atomy metalicznych pierwiastków, dając związki $C_6H_5 — N . Me — C_6H_5$. Z kwasem azotawym dwufeniloamin daje odpowiedni nitrozamin, a przy utlenieniu daje ciało, które rozpuszcza się w stężonym kwasie siarkowym z barwą błękitną. Reakcja odbywa się według równania:

$$2 (C_6H_5)_2NH + O = H_2O + (C_6H_5)_2 . N — N(C_6H_5)_2$$

i została wyzyskana do jakościowego wykrywania kwasu azotowego.

7. **Dwumetyloanilina** $C_6H_5N(CH_3)_2$ wytwarza się, gdy oba atomy wodoru grupy aminowej aniliny ulegną podstawieniu przez grupy metylowe. W technice otrzymuje się tę zasadę przy ogrzewaniu chlorowodorku aniliny z alkoholem metylowym pod ciśnieniem:

$$C_6H_5NH_2 . HCl + 2CH_3OH = C_6H_5N(CH_3)_2 HCl + 2H_2O.$$

Dwumetyloanilina jest płynem bezbarwnym, wrzącym w temperaturze 192°. Pod wpływem wody utlenionej przemienia się w ciało budowy:

$$C_6H_5—\underset{\underset{O}{\|}}{N}\begin{matrix} / CH_3 \\ \backslash CH_3 \end{matrix} ,$$

zwane tlenkiem dwumetyloaniliny. W podobny sposób zachowują się wszelkie zasady zbudowane w myśl wzoru $C_6H_5 . N(C_nH_{2n+1})_2$. Tlenki owe nie są zresztą ciałami trwałemi, tracą łatwo tlen, regenerując trzeciorzędną zasadę.

8. **Trójfeniloamin** $C_6H_5 . N(C_6H_5)_2$ powstaje przy działaniu bromobenzenu na anilinę w obecności wodzianu potasowego:

$$C_6H_5NH_2 + 2BrC_6H_5 = 2HBr + C_6H_5N(C_6H_5)_2 .$$

W odróżnieniu od alifatycznych trzeciorzędnych zasad a także dwumetyloaniliny, trójfeniloamin nie jest zdolny do wytwarzania soli z kwasami.

Wreszcie nadmienić należy, że czwartorzędnych zasad, zawierających wyłącznie rodniki aromatyczne, nie znamy. Natomiast otrzymano chlorki zasad tego typu przy działaniu chlorowcoalkilów na mieszane zasady trzeciorzędne, zawierające jednocześnie rodniki alifatyczne i aromatyczne, n. p.:

$$N\begin{cases}CH_2 . C_6H_5\\ C_6H_5\\ C_3H_7\end{cases} + CH_3Cl = Cl - N\begin{cases}CH_2 . C_6H_5\\ C_6H_5\\ C_3H_7\\ CH_3\end{cases}$$

$$Cl-N\begin{cases}CH_2 . C_6H_5\\ C_6H_5\\ C_3H_7\\ CH_3\end{cases} + AgOH = AgCl + HO - N\begin{cases}CH_2 . C_6H_5\\ C_6H_5\\ C_3H_7\\ CH_3\end{cases}$$

Pod wpływem ogrzewania ciała te, posiadające silny zasadowy charakter, zachowują się odmiennie, aniżeli czwartorzędne zasady alifatyczne. Podczas gdy te ostatnie dają w tych warunkach trzeciorzędny amin, wodę i węglowodór nienasycony, zasady czwartorzędne mieszane dają alkohol i amin trzeciorzędny.

Powyżej przytoczony konkretny przykład czwartorzędnej zasady budzi zainteresowanie jeszcze z innego powodu. Atom azotu ma tutaj charakter asymetrycznego, którego jednostki wartościowości podstawione są przez rodniki od siebie różne. Asymetrja i w tym przypadku powoduje czynność optyczną związku. Zasadę powyższą udało się mianowicie rozłożyć, krystalizując jej sól z kwasem d-kamforo-sulfonowym, na dwa antimery, skręcające płaszczyznę polaryzacji w strony przeciwne. Pomimo tego sukcesu eksperymentalnego nie udało się jeszcze objąć ową asymetrję azotu odpowiednią koncepcją teoretyczną, która mogłaby uwzględnić rozkład wartościowości azotu w przestrzeni.

Jak z powyższego zestawienia własności niektórych t. zw. aromatycznych zasad wypływa, są to ciała, które mają wiele podobieństwa do zasad alifatycznych. Różnią się jednak od tych ostatnich tem, że są na ogół zasadami słabszemi, co się tłumaczy wię-

cej elektroujemnym charakterem grupy fenilowej, a oprócz tego tem, że pierwszorzędne zachowują się wobec kwasu azotawego odmiennie, aniżeli alifatyczne. Podczas gdy te ostatnie zazwyczaj pod wpływem kwasu azotawego ulegają rozkładowi, dając alkohole, aminy pierwszorzędne aromatyczne dają t. zw. związki dwuazowe, które omawiamy poniżej.

9. Związki dwuazowe i dwuazonowe.

Reakcje pomiędzy aniliną i kwasem azotawym, wytwarzanym najczęściej z azotynu sodowego i kwasu solnego, formułowano dawniej zapomocą równań następujących:

$$C_6H_5 . NH_2 + HONO = H_2O + C_6H_5 . N : N . OH$$
$$C_6H_5 - N : N - OH + HCl = C_6H_5 . N = N - Cl$$

i nazywano powstający produkt ostateczny chlorkiem dwuazobenzenu. Obecnie pod wpływem szeregu nowszych prac licznych badaczów pogląd na naturę powstającego ciała się zmienił. Przekonano się bowiem, że ciało owo jest solą stosunkowo silnej zasady, a ponieważ w solach zasad azotowych zawsze znajduje się atom azotu pięciowartościowego, więc wzór C_6H_5 N : N . Cl nie mógł odźwierciedlać własności powstającego ciała. Obecnie formułuje się pierwszy produkt reakcji aniliny z kwasem azotawym w rzeczonych warunkach jak następuje: $C_6H_5 - \underset{\underset{N}{|||}}{N} - Cl$, a przebieg reakcji:

$$\underset{\text{chlorowodorek aniliny.}}{C_6H_5 - \underset{\underset{H_3}{|||}}{N} - Cl} + HONO = 2H_2O + C_6H_5 - \underset{\underset{N}{|||}}{N} - Cl.$$

Utworzony *chlorek benzenodwuazonowy* daje pod wpływem ługu sodowego wodzian benzenodwuazonowy, podobnie jak chlorek amonu przeobraża się w wodzian amonu:

$$C_6H_5 - \underset{\underset{N}{|||}}{N} - Cl + NaOH = NaCl + C_6H_5 - \underset{\underset{N}{|||}}{N} - OH.$$

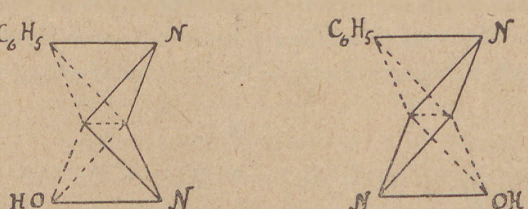
Wodzian benzenodwuazonowy jest ciałem stosunkowo mało trwałem, które w obecności wodzianu sodowego przekształca się śródcząsteczkowo w nowe ciało, o własnościach słabo kwaśnych zwane syn-wodzianem dwuazobenzenu:

$$\begin{array}{ccc} C_6H_5 - N - OH & & C_6H_5 - N \\ \quad\;\; \Vert\!| & \rightarrow & \qquad\;\; \Vert \\ \quad\;\; N & & \quad\;\; HO - N \end{array}$$

Syn-wodzian dwuazobenzenu może ulec dalszemu przekształceniu w t. zw. antiwodzian dwuazobenzenu:

$$\begin{array}{ccc} C_6H_5 - N & & C_6H_5 - N \\ \qquad\;\; \Vert & \rightarrow & \qquad\;\; \Vert \\ HO - N & & \qquad\;\; N - OH \end{array}$$

Dwa ostatnie ciała stoją w takim do siebie stosunku, jak kwas maleinowy do fumarowego, to znaczy są izomerami przestrzennemi; izomerja w tym przypadku powoduje się różnem przestrzeniowem ugrupowaniem grup hydroksylowych i fenilowych względem dwóch atomów azotu, połączonych z sobą zapomocą dwu jednostek wartościowości. Konfigurację zaś atomu azotu wyobrażamy sobie w sposób analogiczny, jak konfigurację atomu węgla, z tą jednak różnicą, że w układzie tetraedrowym atom azotu umieszczamy w jednym z kątów tetraedru, a trzy wartościowości zlewamy z jego krawędziami:



a) Sole benzenodwuazonowe.

Sole benzenodwuazonowe są ciałami mało trwałemi. Najczęściej operuje się przy ich otrzymywaniu w ten sposób, że sól anilinową rozpuszcza się w wodzie w obecności nadmiaru kwasu, roztwór chłodzi tak, aby temperatura nie przekraczała nigdy 5° i stopniowo dodaje azotynu sodowego. Wolny kwas, znajdujący się w roztworze, rozkłada azotyn sodowy, a wydzielony kwas azotawy powoduje „dwuazowanie“, n. p.:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 - N - Cl + HNO_2 = 2H_2O + C_6H_5 - N - Cl. \\ \qquad\quad\; \Vert\!| \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad\;\; \Vert\!| \\ \qquad\quad\; H_3 \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad\;\; N \end{array}$$

Roztwór chlorku benzenodwuazonowego bezpośrednio bywa przerabiany dalej czy to w fabrykacji barwników azowych, czy też w celu otrzymywania innych pochodnych benzenu, o czem poniżej będzie mowa.

Jeżeli chodzi o wyosobnienie soli benzenodwuazonowych w stanie czystym, wówczas zasadę (anilinę) rozpuszcza się w alkoholu albo kwasie octowym, a dwuazowanie uskutecznia zapomocą azotynu amylowego (estru amylowego kwasu azotawego). W tych warunkach wytworzone sole dwuazonowe ulegają wydzieleniu w stanie krystalicznym. Wydzielenie to można zresztą często przyspieszyć przez dodanie eteru.

Sole benzenodwuazonowe są ciałami krystalicznemi, bezbarwnemi, łatwo rozpuszczalnemi w wodzie, trudno w alkoholu i eterze. Pod wpływem wstrząśnień eksplodują z wielką siłą. Wodne roztwory tych soli mają odczyn obojętny i przewodzą prąd elektryczny bardzo dobrze. Podobnie jak sole amonowe wytwarzają szereg soli podwójnych, n. p.:

$$(C_6H_5N_2)_2PtCl_6\ ,\ (C_6H_5N_2)_2AuCl_3\ ,\ (C_6H_5N_2)Ag(CN)_2.$$

Wodzian srebrowy reaguje z chlorkiem benzenodwuazonowym według równania:

$$\begin{array}{l} C_6H_5N - Cl + AgOH = AgCl + C_6H_5 - N - OH \\ \quad\ \ \ \| \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\ \ \| \\ \quad\ \ \ N \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\ N \end{array}$$

dając ciecz o własnościach silnie alkalicznych.

Sole dwuazonowe ulegają bardzo łatwo przemianom, które w chemji syntetycznej wyzyskano w różnych kierunkach. Najważniejsze typy tych przemian omówimy poniżej.

a) Przy ogrzewaniu z wodą sole dwuazonowe rozkładają się na azot, hydroksybenzen (fenol) i chlorowodór.

$$C_6H_5 - N_2 . Cl + HOH = HCl + N_2 + C_6H_5 . OH.$$

b) Pod wpływem wrzącego alkoholu zachodzą równolegle dwie przemiany, poprzedzone zawsze przemianą soli dwuazonowej w związek syn-dwuazowy

$$C_6H_5N_2Cl + HOC_2H_5 = HCl + N_2 + C_6H_5 . OC_2H_5$$

$$\text{i}\ C_6H_5N_2Cl + HOC_2H_5 = HCl + C_6H_6 + N_2 + C_2H_4O.$$

t. j. obok eteru etylowego hydroksybenzenu wytwarza się benzen

i aldehyd octowy. Przy operowaniu solami dwuazonowemi pochodnych benzenu, które w cząsteczce zawierają grupę lub atomy t. zw. elektroujemne, druga reakcja przeważa nad pierwszą

c) Jodki dwuazonowe rozkładają się według równania:

$$C_6H_5N_2I = N_2 + C_6H_5I.$$

Zapomocą tej reakcji otrzymuje się łatwo nietylko jodek fenilu, ale także jodki więcej skomplikowanych pochodnych benzenu.

d) Inne sole dwuazonowe nie dają tak łatwo chlorowcowych substytuowanych pochodnych benzenu przy ogrzewaniu. Jeżeli natomiast ogrzewanie tych soli odbywać się będzie w obecności odpowiednich soli miedziawych, n. p. chlorku, bromku, cyjanku miedziawego wówczas, jak znalazł Sandmeyer, reakcja przebiega nader gładko:

$$C_6H_5N_2Cl \rightarrow C_6H_5Cl + N_2$$
$$C_6H_5N_2Br \rightarrow C_6H_5Br + N_2$$
$$C_6H_5N_2 . CN \rightarrow C_6H_5CN + N_2.$$

Zamiast soli miedziawych można stosować w powyższej reakcji także rozdrobnioną miedź.

e) Bromek benzenodwuazonowy daje z bromem t. zw. nadbromek, który z amonjakiem przeobraża się w imid dwuazobenzenowy:

$$C_6H_5N_2 . Br + Br_2 = C_6H_5N_2Br_3$$

$$C_6H_5N_2Br_3 + NH_3 = C_6H_5 . N\left\langle\begin{matrix} N \\ | \\ N \end{matrix}\right. + 3HBr.$$

f) Pod wpływem środków redukujących sole dwuazonowe benzenu dają fenilohydrazyn:

$$C_6H_5 . N_2Cl + 4H = (C_6H_5 - NH - NH_2)HCl.$$

g) Z zasadami i hydroksylowemi związkami aromatycznemi sole benzenodwuazonowe reagują łatwo w obecności kwasów lub zasad, dając t. zw. azozwiązki, o których będzie mowa w oddzielnym rozdziale.

b) Związki dwuazowe.

Pod wpływem alkaljów sole dwuazonowe przeobrażają się w sól metali, ciała, oddziaływujące na podobieństwo kwasu, zwanego wodzianem dwuazobenzenu:

$$C_6H_5 - \underset{\underset{N}{|||}}{N} - Cl + 2KOH = C_6H_5 - N = N - OK + H_2O + KCl.$$

Sole metalowe dwuazobenzenu mogą istnieć, jak już wyżej nadmieniono, w dwóch odmianach, które należy uważać za odmiany stereoizomeryczne. Jedna z tych odmian reaguje z fenolem łatwo, dając barwnik azowy, a druga bardzo trudno. Druga odmiana jest trwalszą i powstaje z pierwszej pod wpływem stężonych wodzianów potasowców:

$$\begin{array}{r} C_6H_5 - N \\ \| \\ HO - N \end{array} \qquad\qquad \begin{array}{l} C_6H_5 - N \\ \quad\ \ \| \\ \quad\ \ N - OH \end{array}$$

sól potasowa syn-dwuazobenzenu (odmiana nietrwała) — sól potasowa anti-dwuazobenzenu (odmiana trwała).

Pod wpływem kwasów antidwuazobenzen przetwarza się w sole benzenodwuazonowe.

Należy jeszcze zaznaczyć, że dwuazobenzeny są ciałami tautomerycznemi. Reagują one nietylko w myśl jednego z powyżej podanych wzorów przestrzeniowych, ale także w myśl wzoru nitrozaminowego:

$$C_6H_5NH \,.\, NO.$$

Stwierdzono, że sól potasowa antidwuazobenzenu daje z kwasami w pierwszej chwili anti-dwuazobenzen, który jednak bardzo rychło ulega międzycząsteczkowemu przekształceniu w fenilonitrozamin $C_6H_5NH \,.\, NO$.

Nadmienić należy, że Świętosławski zmodyfikował poglądy na budowę dwuazozwiązków i oksymów wyżej podane bardzo znacznie, opierając się na rozległych swych badaniach termo-chemicznych. Według poglądu Świętosławskiego normalnie trzy wartości azotu rozmieszczone są w płaszczyźnie i tylko w specjalnych warunkach ma miejsce „odkształcenie“ azotu, przyczem sfera działania atomu azotu da się przedstawić tetraedrycznie. Cechą charakterystyczną azotu „odkształconego“ jest elektroujemny wpływ, wywierany przez jego obecność w cząsteczce. Z tego punktu widzenia zjawisko stereoizomeryzacji związków azotowych polega na tem, że atom azotu posiada budowę normalną w cząsteczce jednego izomeru i podlegałby deformacji w przypadku jego stereoizomeryzacji. Budowę dwóch benzaldoksymów przedstawia Świętosław-

ski zapomocą następujących wzorów. Benzaldoksym normalny (β) (porów. niżej) zwany przez Hantzscha syn-aldoksymem posiada budowę

$$\begin{array}{l} C_6H_5\diagdown \\ \qquad\quad C = N - OH \\ H\diagup \end{array}$$

a stereoizomer — izobenzaldoksym (α)

$$\begin{array}{c} C_6H_5 - C - H \\ \qquad\quad \| \\ \quad HO-\mathbf{N} \end{array}$$

gdzie **N** oznacza, że atom azotu uległ odkształceniu.

Obecność odkształconego azotu w cząsteczce wpływa na wzrost kwasowości stereoizomeru i dlatego izobenzaldoksym posiada charakter więcej kwasowy niż benzaldoksym normalny. Przez analogję dochodzi się do następujących wzorów dla dwuazozwiązków:

$$R - N : N - OH$$

wodzian normalny dwuazobenzenu
słaby kwas

$$\begin{array}{c} \quad R - \mathbf{N} \\ \qquad \| \\ HO - \mathbf{N} \end{array}$$

wodzian »izo« dwuazobenzenu
kwas silniejszy.

Według Świętosławskiego proponowane wzory tłumaczą dobrze zarówno chemiczne jak fizyczne własności dyskutowanych ciał. Dwuazozwiązki normalne

$$R - N : N - OH$$

jak i normalne aldoksymy

$$\begin{array}{l} R\diagdown \\ \quad C = N - OH \\ H\diagup \end{array}$$

odznaczać się powinny większą skłonnością do przekształceń we wszystkich kierunkach. Pierwsze wydzielają łatwo azot, dając hydroksylowe pochodne aromatycznych węglowodorów, łatwo reagują z fenolami i t. d. Przeciwnie zaś izodwuazozwiązki (anti) na skutek obecności odkształconego azotu utraciły możność łatwego przeobrażania się dalszego.

10. Fenilohydrazyn $C_6H_5 . NH . NH_2$ jest przedstawicielem aromatycznych jednosubstytuowanych hydrazynów. Powstaje z soli benzenodwuazonowych pod wpływem środków redukcyjnych, n. p.:

$$C_6H_5 . N_2 . Cl + 4H = C_6H_5 . NH . NH_2 . HCl.$$

W technice postępują w ten sposób, że chlorek benzenodwuazonowy traktują siarczynem sodowym, przyczem powstaje sulfonian benzenodwuazowy, który pod wpływem kwasu siarkawego przeobraża się w sól fenilohydrazynosulfonowego kwasu. Ten ostatni wreszcie daje przy redukcji chlorowodorek fenilohydrazynu:

$$C_6H_5N_2Cl + Na_2SO_3 = NaCl + C_6H_5 - N_2 - SO_3Na$$

$$C_6H_5N_2 . SO_3Na + 2H = C_6H_5NH - NH - SO_3Na$$

sól sodowa kwasu fenilohydrazynosulfonowego

$$C_6H_5 - NH - NH - SO_3Na + H_2O + HCl =$$
$$= C_6H_5NH - NH_2HCl + NaHSO_4.$$

Z chlorowodorku otrzymuje się wolną zasadę przez działanie ługów i destylację.

Fenilohydrazyn jest płynem bezbarwnym, wrzącym w temperaturze 241°. Chlorowodorek krystalizuje się w postaci białych blaszek, dość trudno rozpuszczalnych w wodzie zimnej. Fenilohydrazyn jest ważnym odczynnikiem na grupy aldehydowe i ketonowe. Służy do fabrykacji antypiryny.

11. **Metylobenzen, toluen,** $C_6H_5CH_3$. Węglowodór ten można uważać za produkt substytucji jednego atomu wodoru benzenu przez grupę metylową, albo za pochodną metanu, w którym jeden atom wodoru uległ podstawieniu przez grupę fenilową. Ponieważ masa molekularna jego różni się od benzenowej o grupę CH_2, i ponieważ poznano inne węglowodory, które o tę samą wartość różnią się od toluenu, więc można go także nazwać wyższym homologiem benzenu. Zgodnie z wzorem budowy toluen jednoczy w sobie własności węglowodorów alifatycznych i aromatycznych.

Syntezę toluenu można uskutecznić zapomocą trzech metod. Synteza Fittiga polega na traktowaniu równocząsteczkowych ilości bromo-benzenu i bromku metylowego metalicznym sodem:

$$C_6H_5Br + CH_3Br + 2Na = 2NaBr = C_6H_5CH_3.$$

Metoda Friedla i Craftsa polega na ogrzewaniu chloro- lub bromometanu z benzenem w obecności chlorku glinowego:

$$C_6H_5 + BrCH_3 = C_6H_5CH_3 + HBr.$$

Wreszcie według metody Grignarda otrzymuje się przez

działanie magnezu na bromobenzen naprzód t. zw. organomagnezowe połączenie, które traktowane bromkiem metylu daje metylo-benzen; zamiast bromku metylu można też stosować t. zw. siarczan metylowy, czyli ester dwumetylowy kwasu siarkowego:

$$C_6H_5Br + Mg = C_6H_5MgBr$$
$$C_6H_5MgBr + (CH_3)_2SO_4 = C_6H_5CH_3 + BrMgSO_4CH_3.$$

W technice otrzymuje się toluen obok innych homologów benzenu ze smoły węgla kamiennego. Jest to płyn bezbarwny o zapachu aromatycznym, wrzący w temp 110·3°.

Toluen stosunkowo łatwo ulega utlenieniu, przyczem grupa metylowa przemienia się w grupę karbonową. Powstaje w ten sposób kwas benzoesowy. Podobnie zachowują się inne alkilobenzeny ogólnego wzoru $C_6H_5 . C_nH_{2n+1}$, t. j. tak zwany boczny łańcuch odszczepia się niemal w zupełności. W związku ze rdzeniem benzenowym pozostaje tylko jeden węgiel, którego dwie wartościowości podstawiają się przez atom tlenu, a czwarta przez grupę hydroksylową.

Wobec kwasu azotowego i siarkowego toluen zachowuje się analogicznie jak benzen, to znaczy jeden lub więcej atomów wodoru ulega podstawieniu przez grupę nitrową lub sulfonową, przyczem powstają nitrotolueny lub kwasy sulfonowe toluenu. O ciałach tych będzie jeszcze mowa w rozdziale o dwusubstytuowanych pochodnych benzenu.

Względem chlorowców toluen zachowuje się rozmaicie, zależnie od zewnętrznych warunków fizycznych. W temperaturze wrzenia toluenu chlor powoduje substytucję atomów wodoru grupy metylowej, przyczem powstają z kolei, zależnie od intensywności chlorowania, chlorek benzylowy $C_6H_5CH_2 . Cl$, chlorek benzalowy $C_6H_5CHCl_2$, albo wreszcie połączenie $C_6H_5CCl_3$, t. zw. benzotrójchlorek. Połączenia te zachowują się naogół podobnie jak chlorowcowe pochodne węglowodorów alifatycznych; w przeciwieństwie n. p. do chlorobenzenu reagują one łatwo z wodzianem sodowym. Chlorek benzylowy daje przytem według równania:

$$C_6H_5CH_2 . Cl + NaOH = NaCl + C_6H_5 . CH_2OH$$

alkohol benzylowy, zupełnie przypominający zwykłe alifatyczne alkohole. Grupa hydroksylowa w tym przypadku nie ma własności kwaśnych jak w fenolach. Przy utlenianiu alkohol benzylowy daje

aldehyd, przyczem reakcja odbywa się tak samo jak w przypadku zwykłych alkoholów pierwszorzędnych:

$$C_6H_5 . CH_2 . OH \rightarrow C_6H_5CH(OH)_2 \rightarrow C_6H_5CHO + H_2O.$$

Chlorek benzalowy, traktowany wodzianem sodowym, daje ten sam aldehyd, zgodnie z równaniem:

$$C_6H_5CH Cl_2 + 2NaOH = 2NaCl + C_6H_5CH(OH)_2$$
$$C_6H_5CH(OH)_2 = H_2O + C_6H_5CHO.$$

Benzotrójchlorek prowadzi wreszcie do kwasu benzoesowego, przyczem reakcja odbywa się zapewne jak następuje:

$$C_6H_5CCl_3 + 3NaOH = C_6H_5 . C(OH)_3$$
$$C_6H_5 . C\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases} = H_2O + C_6H_5C\begin{cases}O\\OH\end{cases}.$$

Własności fizyczne wspomnianych chlorków są zbliżone. Płyny bezbarwne o przykrym zapachu, których pary działają w wysokim stopniu drażniąco na błony śluzowe. Chlorek benzylu wre w temperaturze 178°, chlorek benzalu w 207°, a benzotrójchlorek w 213°.

12. Alkohol benzylowy albo **fenilokarbinol** $\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\!\!>\!C-OH.$

którego powstawanie z toluenu scharakteryzowaliśmy powyżej, znajduje się także w niektórych olejkach eterycznych, zarówno w stanie wolnym, jak w postaci estrów, ogólnego wzoru:

$$C_6H_5CH_2 . O - CO - R,$$

w którym R może być rodnikiem alifatycznym (alkilem) lub aromatycznym (arylem). Jest to płyn bezbarwny, o słabym zapachu aromatycznym, wrzący w temp. 206°.

13. Benzyloamin $C_6H_5CH_2NH_2$ powstaje przy ogrzewaniu chlorku benzylowego z amonjakiem:

$$C_6H_5 . CH_2Cl + HNH_2 = HCl + C_6H_5CH_2NH_2.$$

Jest to przedstawiciel pochodnych aromatycznych, zawierających grupę aminową w łańcuchu bocznym. Obok benzylaminu wytwarzają się z reguły jeszcze dwubenzyloamin i trójbenzyloamin:

$$\begin{matrix}C_6H_5CH_2\\C_6H_5CH_2\end{matrix}\!>\!NH \quad i \quad \begin{matrix}C_6H_5CH_2\\C_6H_5CH_2\\C_6H_5CH_2\end{matrix}\!>\!N.$$

Benzyloamin zachowuje się zupełnie analogicznie jak zasady pierwszorzędne tłuszczowe. Z kwasem azotawym nie daje związków dwuazonowych i posiada silny odczyn alkaliczny, skutkiem czego wchłania bezwodnik węglowy powietrza.

14. Cyjanek benzylowy $C_6H_5CH_2 . CN$ tworzy się z chlorku benzylowego przy ogrzewaniu z cyjankiem srebrowym:

$$C_6H_5 . CH_2 . Cl + AgCN = AgCl + C_6H_5CH_2 . CN,$$

który przy zmydleniu daje kwas *fenilooctowy* (kwas α-toluilowy) $C_6H_5 . CH_2 . COOH$. Jest to przedstawiciel kwasów karbonowych, powstających przez podstawienie atomu wodoru bocznego łańcucha wyższego homologu benzenu przez układ karbonowy. Niektóre kwasy tego rodzaju budzą zainteresowanie, gdyż są produktami rozkładu skomplikowanych składników roślinnych, n. p. kwas hydratropowy, czyli α-fenilopropionowy $C_6H_5CH(CH_3) . COOH$ jest produktem redukcji kwasu atropowego, otrzymanego z atropiny.

15. Aldehyd benzoesowy $C_6H_5 . CHO$ jest przedstawicielem aldehydów aromatycznych. Otrzymuje się z chlorku benzenu przez działanie wodzianów alkaljów (patrz wyżej). Oprócz tego na uwagę zasługują następujące ogólne syntezy aldehydów aromatycznych, które mogą mieć zastosowanie także do otrzymania powyższego. Aromatyczne węglowodory poddaje się działaniu tlenku węglowego i chlorowodoru w obecności chlorku lub bromku glinowego. Pośrednio wytwarza się przytem chlorek kwasu mrówkowego, który następnie reaguje z węglowodorem, wydzielając chlorowodór:

$$C_6H_6 + Cl . C\langle{}^{O}_{H} = C_6H_5 . C\langle{}^{O}_{H} + HCl.$$

Organomagnezowe połączenia ogrzewa się z estrami kwasu mrówkowego:

$$C_6H_5 . Mg . Br + HCOOC_2H_5 = BrMgOC_2H_5 + C_6H_5CHO.$$

Aldehyd benzoesowy, jak zresztą wszystkie aromatyczne aldehydy, ma własności bardzo zbliżone do aldehydów alifatycznych. Odznacza się przyjemnym zapachem i reaguje z hydroksylaminem, fenilohydrazynem i semikarbazydem. W przeciwieństwie do aldehydów alifatycznych nie reaguje jednak z amonjakiem, z wytworzeniem aldehydoamonjaku i nie polimeryzuje się samorzutnie. Z po-

limeryzacją ma pewne podobieństwo jedynie wytwarzanie się t. zw. benzoinu pod wpływem cyjanku potasowego:

$$C_6H_5 . C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{matrix} + \begin{matrix}H \searrow\\ O \nearrow\end{matrix} C - C_6H_5 = C_6H_5 - \overset{\overset{O}{\|}}{C} - \overset{\overset{OH}{|}}{C}H - C_6H_5.$$

Oksymy aldehydu benzoesowego odegrały w historji chemji ważną rolę. Stwierdzono, że istnieją one w dwóch odmianach przestrzennie izomerycznych, analogicznie jak związki dwuazowe. Rozróżnia się antialdoksym(α) $C_6H_5 - \underset{\underset{HO-N}{\|}}{C} - H$ i synaldoksym $C_6H_5 - \underset{\underset{N-OH.}{\|}}{C} - H$

Synaldoksym(β), podobnie jak wszystkie oksymy tego szeregu, przeobrażają się łatwo w nitryle:

$$\begin{matrix}C_6H_5-C-H\\ \|\\ N-OH.\end{matrix} = H_2O + C_6H_5 . CN,$$

powstaje zatem przedstawiciel cyjanków aromatycznych, t. zw. benzonitryl. (Poglądy Świętosławskiego w tej sprawie podane są na str. 269).

Aldehyd benzoesowy znajduje się w gorzkich migdałach w postaci glikozydu zwanego amygdaliną, który przy rozkładzie hydrolitycznym (przy ogrzewaniu z kwasami) rozkłada się na aldehyd benzoesowy, glikozę i kwas pruski (por. str. 201)

$$C_{20}H_{27}NO_{11} + 2H_2O = C_6H_5CHO + 2C_6H_{12}O_6 + HCN.$$

16. Benzonitryl, cyjanek fenilowy $C_6H_5 . CN$. Może być otrzymany albo z cyjanku benzenodwuazowego (patrz wyżej), albo z syn-benzaldoksymu, albo najpraktyczniej przy ogrzewaniu soli potasowej benzenosulfonowego kwasu z cyjankiem potasowym:

$$C_6H_5 . SO_2OK + KCN = K_2SO_3 + C_6H_5CN.$$

Benzonitryl jest płynem bezbarwnym, o zapachu gorzkich migdałów, wrzący w temp. 191°. Zachowuje się naogół analogicznie jak cyjanki alifatyczne. Pod wpływem kwasu siarkowego ulega polimeryzacji, dając t. zw. kyafeninę składu $C_3N_3(C_6H_5)_3$.

17. Kwas benzoesowy C_6H_5COOH. Jest przedstawicielem kwasów aromatycznych. Otrzymany być może w sposób analogiczny jak kwasy alifatyczne, a więc przez zmydlenie cyjanku fenilowego:

$$C_6H_5CN + \frac{HOH}{H_2O} = NH_3 + C_6H_5COOH,$$

albo przez utlenienie odpowiedniego aldehydu, które odbywa się już pod wpływem tlenu powietrza bardzo szybko:

$$C_6H_5CHO + O = C_6H_5COOH.$$

Szczególnie ważna metoda polega na utlenianiu toluenu, albo też na reakcji benzotrójchlorku z wodzianem potasu. Poraz pierwszy otrzymano ten kwas przez ogrzewanie balsamu benzoesowego albo peruwiańskiego. W moczu zwierząt trawożernych występuje w związku z mocznikiem w postaci kwasu hipurowego.

Kwas benzoesowy krystalizuje się w białych płytkach, topiących się w temp. 121°. Łatwo ulega sublimacji i destylacji w parze wodnej. W wodzie zimnej rozpuszcza się trudno, łatwo w gorącej. Wytwarza łatwo sole C_6H_5COOMe; sole potasowcowe rozpuszczają się łatwo. Sól wapniowa, poddana suchej destylacji, daje benzen:

$$\begin{matrix} C_6H_5COO \\ C_6H_5COO \end{matrix}\!\!>\! Ca + H_2O = CaCO_3 + 2C_6H_6 + CO_2.$$

Grupa karbonowa kwasu benzoesowego ulega zresztą zupełnie takim samym przemianom pod wpływem odpowiednich odczynników, jak w kwasach alifatycznych.

Esteryfikacja odbywa się łatwo. Estry o ogólnym wzorze $C_6H_5COOC_nH_{2n+1}$ odznaczają się przyjemnym zapachem.

Przez działanie pięciochlorku fosforu układ wodorotlenowy grupy karbonowej podstawia się przez atom chloru:

$$C_6H_5COOH + PCl_5 = POCl_3 + HCl + C_6H_5CO . Cl.$$

Otrzymany w ten sposób *chlorek benzoilowy* jest płynem bezbarwnym, wrzącym w temp. 199°, o zapachu bardzo przykrym. Para chlorku benzoilowego drażni w wysokim stopniu błony śluzowe.

Jako odczynnik na grupy hydroksylowe, alkoholowe lub fenolowe, chlorek benzoilu bywa często stosowany. Wodór grup hydroksylowych reaguje w obecności wodzianu sodowego z chlorem chlorku benzoilowego, a rezultatem są estry kwasu benzoesowego:

$$C_6H_5 . CO . Cl + HOR + NaOH = NaCl + H_2O + C_6H_5 . CO . OR.$$

Z benzoesanem sodowym daje chlorek benzoilowy *bezwodnik*

kwasu benzoesowego. Reakcja zachodzi według równania, które w zasadzie poznaliśmy już w szeregu alifatycznym:

$$C_6H_5 . COONa + Cl . COC_6H_5 = NaCl + C_6H_5CO . O . COC_6H_5.$$

Analogicznie zachodzi reakcja z dwutlenkiem sodu w obecności wody o temp. 4°.

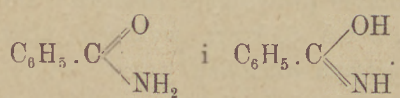
$$2C_6H_5CO . Cl + Na_2O_2 = 2NaCl + C_6H_5 . CO—O—O—COC_6H_5.$$

przyczem powstaje t. zw. *nadtlenek benzoilu,* krystalizujący się w pryzmach białych, łatwo rozpuszczalnych w alkoholu, trudno w wodzie, o punkcie topl. 103·5°. Nadtlenek ten bywa stosowany jako środek dezynfekujący.

Z amonjakiem chlorek benzoilu daje *benzoamid:*

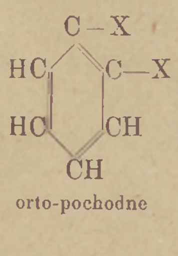
$$C_6H_5CO . Cl + HNH_2 = HCl + C_6H_5CONH_2.$$

Jest to więc przedstawiciel amidów kwasowych szeregu aromatycznego. Benzoamid jest związkiem tautomerycznym, reagującym w myśl dwu następujących wzorów budowy:

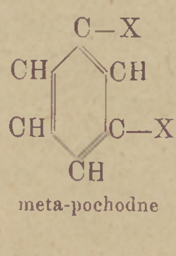


II. β. Dwusubstytuowane pochodne benzenu.

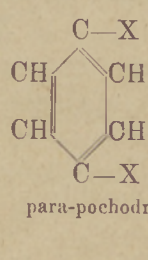
Zgodnie z wzorem Kekulégo benzen daje trzy odmiany dwusubstytuowanych pochodnych, które różnią się stosunkowym układem substytuujących atomów lub grup wśród cząsteczki. Związki, które powstają gdy atomy wodorów dwu sąsiadujących grup metynowych (CH) ulegają podstawieniu, noszą nazwę związków orto. Jeżeli wodory grup metynowych, przedzielonych inną grupą metynową ulegną substytucji, wówczas otrzymuje się t. zw. meta-pochodna benzenu. Wreszcie substytucja wodoru dwóch grup metynowych, stojących naprzeciwko siebie, prowadzi do para-związków:



orto-pochodne

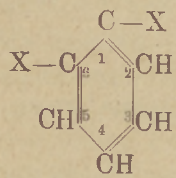


meta-pochodne



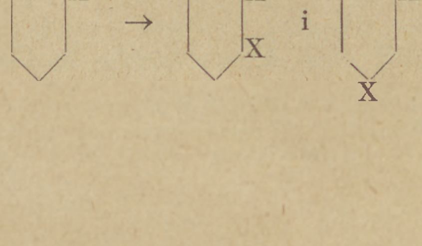
para-pochodne.

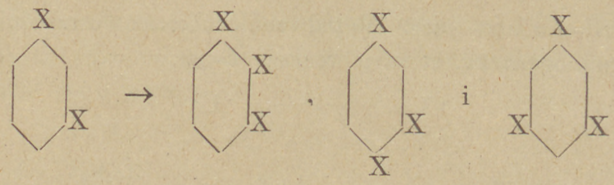
Teorja Kekulégo spotkała się wprawdzie z zarzutem, że dla ortosubstytuowanych pochodnych jest możliwy jeszcze inny wzór, w którym substytuenty stoją w związku z dwoma sąsiadującemi atomami węgla, połączonemi nie zapomocą podwójnego wiązania, jak w schemacie powyższym, lecz z węglami, pomiędzy któremi znajduje się tylko wiązanie pojedyncze:

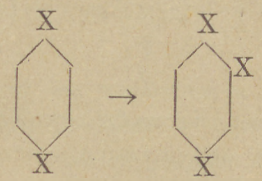


Ponieważ jednak praktyka udowadnia, że benzen nigdy nie daje czterech odmian dwusubstytuowanych pochodnych, więc trzeba wnosić, że oba wzory, przedstawiające pochodne orto, są równoznaczne. Kekulé określił to w ten sposób, iż przyjmuje ciągłą jak gdyby oscylację wiązań podwójnych pomiędzy atomami węgla 1, 2 i 1, 6. a także 2, 3 i 5, 6, która wyklucza utrwalenie się któregokolwiek z powyższych układów.

Rozstrzygnięcie konstytucji dwusubstytuowanej pochodnej benzenu, to znaczy zadecydowanie czy badany związek należy do szeregu orto, meta lub para, uskuteczuia się przez bądanie ilości izomerycznych trójsubstytuowanych pochodnych, które badany związek jest zdolny wytworzyć. W przypadku gdy oba substytuenty są jednakowe, wprowadzenie trzeciego, identycznego z tamtemi lub nawet odmiennego, do cząsteczki ortodwusubstytuowanej pochodnej spowoduje powstanie dwóch izomerycznych trójsubstytuowanych pochodnych. Meta-związek da trzy izomeryczne trójsubstytuowane pochodne, a para wreszcie tylko jeden. Stosunki te odźwierciedlają schematy następujące, w których dla krótkości wypuszczono atomy węgla i wodoru, które nie uległy substytucji:



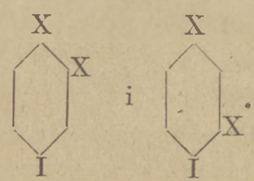




Jeżeli substytuenty nie są jednakowe, wówczas ilość izomerów powstających przy wprowadzeniu trzeciego substytuenta wzrasta. Naprzykład para-związek:



może dać dwie różne izomeryczne trójsubstytuowane pochodne. zależnie od tego, czy trzeci substytuent wstąpi w pozycję orto do pierwszego lub drugiego:

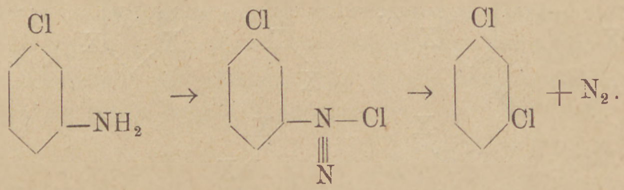


Oprócz powyższego sposobu określania „miejsca" substytucji, jak się wyrażają, istnieje szereg innych, które opierają się na mniej lub więcej skomplikowanych przemianach, jakim się poddaje badane ciało w procesach syntetycznych.

1. **Dwuchlorowcowe pochodne.** Znamy wszystkie przez teorję Kekulégo przewidziane dwuchlorowcowe pochodne z wyjątkiem o- i m-dwufluorobenzenu.

Dwuchlorobenzeny szeregu orto i para powstają przy bezpośredniem działaniu chloru na benzen. Głównym produktem reakcji

jest przytem odmiana para. Metadwuchlorobenzen otrzymuje się z m-chloroaminobenzenu, stosując reakcję dwuazonową:



Bromowanie benzenu prowadzi również do orto- i para-związku. Jodowe zaś połączenia otrzymywano najczęściej z aminowych pochodnych zapomocą reakcji dwuazonowej.

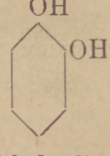
Dwuchlorowcowe pochodne, ważne z punktu widzenia teoretycznego, nie mają rozleglejszego zastosowania ani w procesach syntetycznych, ani w praktyce.

O niektórych własnościach fizycznych tych ciał informuje załączona tabelka:

	punkt wrzenia	punkt topnienia
o-dwuchlorobenzen	179°	— 18°
m- „	173°	— 24°
p- „	172°	53°
o-dwubromobenzen	224°	— 1°
m- „	219°	+ 1°
p- „	219°	89°
o-dwujodobenzen	286°	+ 27°
m- „	285°	+ 40°
p- „	285°	+ 129°

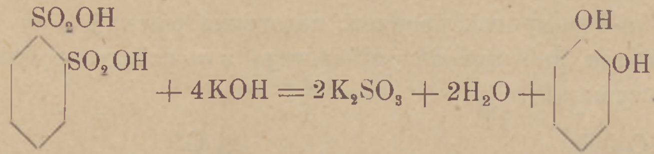
Z pośród dwuhydroksylowych pochodnych znane są wszystkie przez schemat Kekulégo przewidziane izomery.

2. o-Dwuhydroksybenzen czyli pyrokatechina



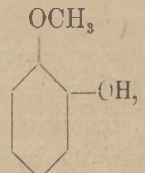
występuje jako produkt rozkładu licznych składników organizmów roślinnych, w szczególności substancyj garbnikowych. Wyosobniono go także ze smoły węgli kamiennych i smoły łupków bitumicznych.

Sztucznie otrzymać można pyrokatechinę, utleniając fenol wodą utlenioną, albo lepiej stapiając kwas o-benzenodwusulfonowy z wodzianem potasowym:



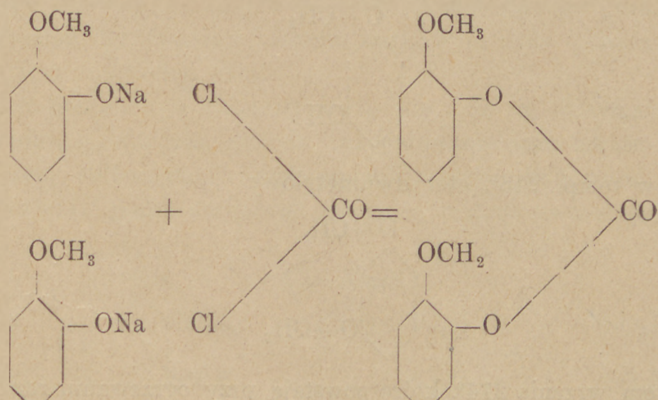
Pyrokatechina łatwo się rozpuszcza w ługach, dając roztwory, które pod wpływem tlenu powietrza zabarwiają się początkowo zielono, poczem błękitno i wreszcie czarno. Podobne działanie ma chlorek żelazowy. Z octanem ołowiawym pyrokatechina daje osad biały, którego nie dają jej izomery, rezorcyna i hydrochinon.

Wodory grup hydroksylowych pyrokatechiny mogą ulegać substytucji przez grupy alkilowe. Szczególnie ważnym jest jednometylowy eter, zwany także o-hydroksy-metoksyfenolem albo gwajakolem:



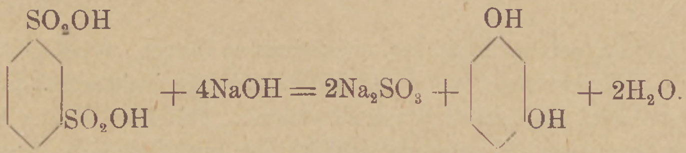
który otrzymuje się z kreozotu, składnika smoły, powstającej przy destylacji drzewa bukowego.

Gwajakol, podobnie jak jego ester kwasu węglowego, ma zastosowanie w lecznictwie. Ester ów otrzymuje się, działając na gwajakol w alkalicznym roztworze fosgenem czyli tlenochlorkiem węgla:



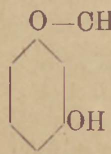
Wreszcie stwierdzono, że układ pyrokatechinowy wchodzi w skład t. zw. adrenaliny, składnika nadnercza, powodującego powiększenie ciśnienia krwi w naczyniach krwionośnych.

3. **m-Dwuhydroksybenzen, rezorcyna** powstaje przy ogrzewaniu kwasu m-benzenodwusulfonowego z wodzianem potasowym lub sodowym:

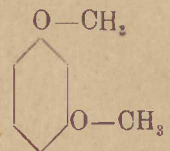


W analogiczny sposób można otrzymać rezorcynę z innych m-dwusubstytuowanych pochodnych benzenu n. p. z dwuchlorobenzenu, z m-hydroksy-benzenosulfonowego kwasu i t. d. Zauważono oprócz tego, że niektóre orto- lub para-dwusubstytuowane pochodne nie dają przy stapianiu z wodzianem potasowym, jak należałoby się spodziewać, orto- lub para-dwuhydroksylowych pochodnych, lecz rezorcynę. Wnosić z tych faktów należy, że układ meta dwu grup hydroksylowych jest szczególnie uprzywilejowany w benzenie. Dlatego o budowie pochodnych benzenu nie można wyrokować na mocy zachowania się ich w procesie stapiania z wodzianem potasowym.

Rezorcyna krystalizuje się w rombach, łatwo rozpuszczalnych w wodzie, alkoholu i eterze. Wodny jej roztwór daje z chlorkiem żelazowym zabarwienie ciemnofioletowe i nie strąca się przez roztwór octanu ołowiawego (różnica od pyrokatechiny). Z pośród bliższych pochodnych rezorcyny wymieniamy eter jednometylowy:

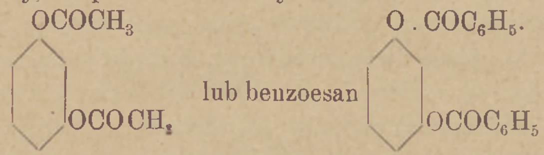


wrzący w temp. 243°, eter dwumetylowy



z punktem wrzenia 214°, które powstają przy ogrzewaniu rezorcyny

w obecności wodzianu potasowego z bromkiem lub jodkiem metylu. Z bezwodnikami lub chlorkami kwasowemi rezorcyna daje odpowiednie estry, n. p. octan budowy:



4. Hydrochinon czyli para-dwuhydroksybenzen. Związek ten otrzymano po raz pierwszy przy suchej destylacji kwasu chinowego. W związku z glikozą znajduje się w postaci glikozydu arbutyny w owocach *Arbutus uva ursi.*

Najlepsza metoda otrzymywania hydrochinonu polega na redukcji chinonu (patrz niżej), związku, który z wielu względów przypomina ketony.

Hydrochinon krystalizuje się w jednoskośnych lub sześciobocznych pryzmach. Rozpuszcza się łatwo w wodzie, alkoholu i eterze. Środki utleniające, jak chlorek żelazowy, przemieniają hydrochinon poprzez t. zw. chinhydron w chinon.

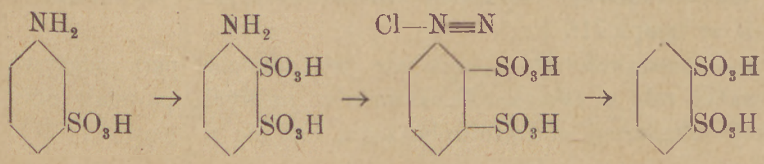
Eter jednoetylowy hydrochinonu topi się w temp. 53°, a dwumetylowy w 56°.

Hydrochinon, jako ciało silnie redukujące, miewa zastosowanie w fotografji jako t. zw. wywoływacz.

5. Benzenodwusulfonowe kwasy $C_6H_4(SO_2OH)_2$ znane są w trzech odmianach, przewidzianych teorją Kekulégo.

Przy ogrzewaniu benzenu z dymiącym kwasem siarkowym do temp. 200° wytwarza się głównie m-benzenodwusulfonowy kwas; obok tego powstaje w małych ilościach izomer szeregu para. Przy długotrwałem ogrzewaniu z kwasem siarkowym meta odmiana przeobraża się w pochodną para.

Orto-benzenodwusulfonowy kwas nie daje się otrzymać drogą bezpośrednią. Najlepsza metoda przygotowania tego kwasu polega na dalszem sulfonowaniu meta-amino-benzeno-sulfonowego kwasu i podstawieniu grupy aminowej zapomocą reakcji dwuazowej przez wodór:



Kwasy benzenodwusulfonowe odgrywają ważną rolę w szeregu procesów syntetycznych.

6. Dwunitrobenzeny $C_6H_4(NO_2)_2$.

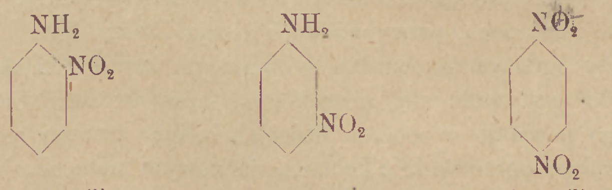
W benzenie można podstawić dwa atomy wodoru przez grupy nitrowe, a wytwarzane dwunitrobenzeny, aczkolwiek same bez większego znaczenia, są punktem wyjścia dla ciał, które zarówno w technice, jak w pracowniach naukowych, niemałą odgrywają rolę.

Kwas azotowy w wyższej temperaturze, albo mieszanina tego kwasu z siarkowym przemienia benzen w mieszaninę wszystkich trzech dwunitrobenzenów, w której jednakowoż m-związek ilościowo bardzo przeważa.

o-Dwunitrobenzen krystalizuje się w płytkach i daje przy ogrzewaniu z wodzianem sodowym o-nitrofenol (patrz niżej). Pod wpływem alkalicznych środków redukujących daje o-nitroanilinę.

m-Dwunitrobenzen, podobnie jak p-dwunitrobenzen, zachowuje się analogicznie.

7. Aminonitrobenzeny (nitroaniliny) są przedstawicielami dwusubstytuowanych pochodnych benzenu, w których substytuenty nie są jednakowe. Są to produkty częściowej redukcji dwunitrobenzenu, przy której tylko jedna grupa nitrowa ulega przemianie w aminową. Ciała te można też uważać za pochodne aniliny, której wodór w położeniu orto, para lub meta uległ substytucji przez grupę nitrową:

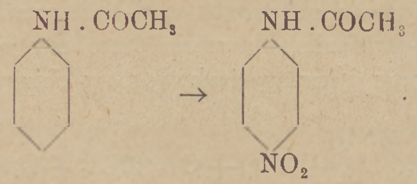


o-nitroanilina m-nitroanilina p-nitroanilina

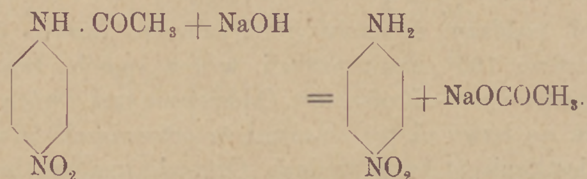
o-Nitroanilinę otrzymuje się albo poddając o-dwunitrobenzen redukcji siarczkiem amonowym lub sodowym, albo też traktując anilinę mieszaniną kwasu siarkowego i azotowego, w której ilość kwasu siarkowego znacznie przeważa. W tych warunkach otrzymuje się mieszaninę wszystkich trzech nitroanilin. o-Nitroanilina topi się w temp. 71⁰.

m-Nitroanilina, która podobnie jak odmiana para odgrywa dość ważną rolę w fabrykacji barwników azowych, powstaje przy redukcji alkalicznej m-dwunitrobenzenu; topi się w temp. 114⁰.

Wreszcie p-nitroanilina, fabrykowana na wielką skalę, otrzymuje się najlepiej z t. zw. acetanilidu pod wpływem mieszaniny kwasu azotowego i siarkowego; w małych ilościach wytwarza się przytem pochodna o-nitroaniliny:



Wytworzony p-nitro-acetanilid poddaje się działaniu wodzianu sodowego, przyczem grupa acetylowa ulega odszczepieniu:

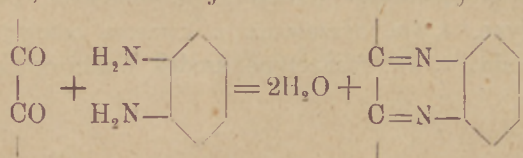


Opisana metoda nitracji aniliny ma też zastosowanie w innych przypadkach, gdy chodzi o wprowadzenie grupy nitrowej do cząsteczki zawierającej układ aminowy. Kwas azotowy zwykle działa na ciała z układami aminowemi niekorzystnie, powodując skomplikowane rozkłady. W przypadkach natomiast gdy grupę aminową czyni się odporniejszą przez wprowadzenie rodnika kwasowego, acetylu lub benzoilu, nitracja odbywa się gładko.

Para-nitroanilina jest ciałem krystalicznem żółtem topiącem się w temp. 147°.

8. **Dwuaminobenzeny** $C_6H_4(NH_2)_2$ noszą też nazwę fenilenodwuaminów, ponieważ układ C_6H_4 uboższy od benzenowego o dwa atomu wodoru przypomina, formalnie rzecz biorąc, układ etylenowy. Dwuaminobenzeny wytwarzają się łatwo z odpowiednich dwunitrowych ciał przez działanie środków redukujących kwaśnych, jak żelaza lub cynku i cyny w obecności kwasów.

Ortofenilenodwuamin jest cenionym odczynnikiem na układy o-dwuketonowe, z któremi daje t. zw. chinoksaliny i azyny:



Metafenilenodwuamin znajduje zastosowanie w fabrykacji barwników azowych, a parafenilenodwuamin przy wytwarzaniu barwników indulinowych. Ten ostatni otrzymuje się zazwyczaj przez redukcję paraminoazobenzenu (patrz barwniki azowe).

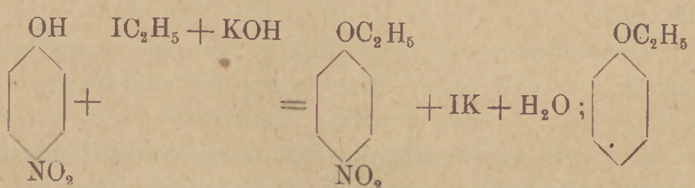
Wszystkie dwuaminobenzeny są ciałami wrażliwemi na środki utleniające. Para-dwufenilenodwuamin przeobraża się pod wpływem dwutlenku manganu i kwasu siarkowego w chinon:

$$C_6H_4\begin{cases}NH_2\\NH_2\end{cases} + H_2O + O = 2NH_3 + C_6H_4O_2.$$

9. Nitrofenole $C_6H_4 . NO_2 . OH$.

Fenol poddany działaniu rozcieńczonego kwasu azotowego w temperaturze 100° ulega nitracji w ten sposób, że wytwarza mieszaninę orto- i para-nitrofenolów. Oddzielenie tych dwóch izomerów uskutecznia się łatwo na tej zasadzie, że ortozwiązek łatwo ulatnia się przy destylacji w parze wodnej. Orto-odmiana ma barwę żółtą i zapach silnie aromatyczny. Związek ten ma w technice zastosowanie do wyrobu t. zw. dwuanizydyny.

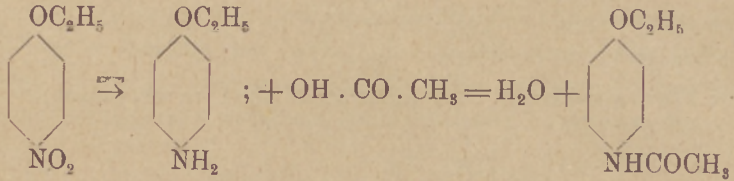
Szczególnie ważnym jest *paranitrofenol*, krystalizujący się w długich jedwabistych białych igłach. Pod wpływem środków alkilujących, n. p. jodku etylowego w obecności wodzianu potasowego można podstawić atomy wodoru grup hydroksylowych nitrofenolów przez alkile. Postępując w ten sposób z p-nitrofenolem otrzymuje się t. zw. paranitrofenetol:



p-nitrofenetol fenetol

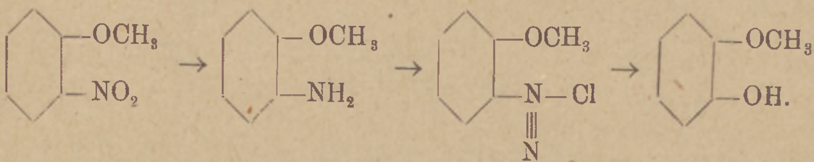
który odgrywa ważną rolę w fabrykacji *fenacetyny*.

Mianowicie poddając redukcji p-nitrofenetol, otrzymuje się para-fenetydynę, która ogrzewana z kwasem octowym daje acetylową pochodną, t. zw. fenacetynę, środek przeciwgorączkowy:

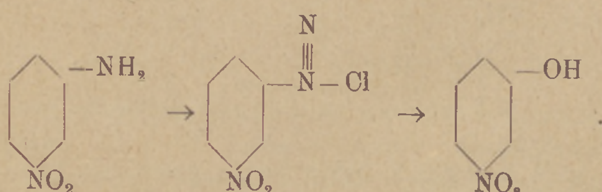


p-fenetydyna fenacetyna

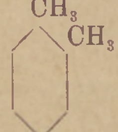
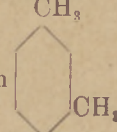
Ester metylowy o-nitrofenolu, albo o-nitro-anizol służy do sztucznego otrzymywania gwajakolu. W celu otrzymania tego ciała poddaje się o-nitro-anizol redukcji; wytworzony o-aminoanizol przeistacza się następnie przez związek dwuazowy w gwajakol:

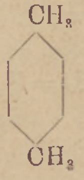


Metanitrofenol otrzymuje się zwykle z metanitroaniliny za pośrednictwem reakcji dwuazonowej:

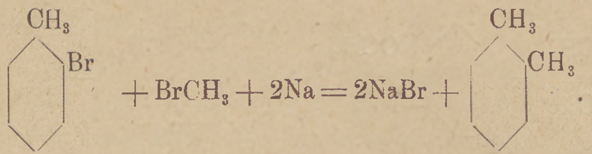


Nitrofenole są znacznie silniejszemi kwasami aniżeli fenol; rozkładają one węglany alkaliczne z wydzieleniem bezwodnika węglowego.

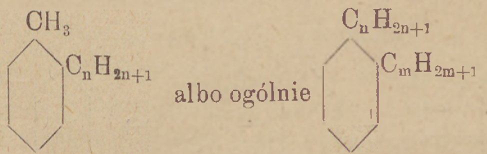
10. Dwualkilobenzeny $C_6H_4(C_nH_{2n+1})_2$. Znamy bardzo licznych przedstawicieli tej grupy ciał. Najprostsze, mianowicie dwumetylobenzeny zwane także ksylenami, znajdują się w smole węgla kamiennego. Są to płyny bezbarwne, o bardzo podobnych własnościach fizycznych. o-Ksylen  wre w temp. 142°, m-ksylen 

wre w 139°, p-ksylen 

wreszcie w 138°. Syntetycznie można otrzymać dwusubstytuowane alkilowe pochodne benzenu, wychodząc z chlorowcowych pochodnych jednoalkilobenzenów. Toluen n. p. może dać trzy rozmaite bromo-tolueny, czyli bromo-metylobenzeny, które według reakcji F i t t i g a mogą być przemienione w dwumetylobenzeny:

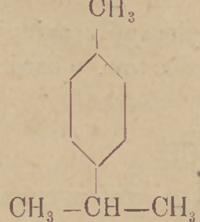


Stosując w powyższej syntezie zamiast bromku metylowego bromek wyższego alkilu, otrzymać oczywiście można dwualkilobenzeny niesymetryczne:



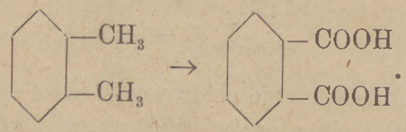
i to w postaci wszystkich, przez teorję przewidzianych, izomerów (orto, meta i para).

Z pośród dwualkilobenzenów największą wartość techniczną przedstawia m-ksylen, stosowany w postaci aminowej pochodnej do fabrykacji cenionych barwników. Na uwagę zasługuje też *cymol*, czyli p-metylo-izopropylobenzen:

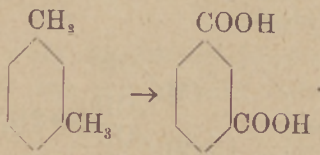


składnik niektórych olejków eterycznych, jak olejku eukaliptowego i produkt przeobrażenia kamfory, terpenów i t. d.

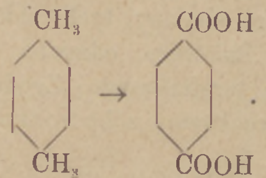
Pod wpływem środków utleniających dwualkilobenzeny zachowują się w zasadzie tak samo, jak jednoalkilowe. Obie grupy alkilowe ulegają ostatecznie przeobrażeniu w grupy karbonowe. Ortoksylen daje przy utlenieniu dwukarbonowy kwas zwany ftalowym:



Metaksylen daje kwas izoftalowy, zwany także benzeno-m-dwukarbonowym kwasem:

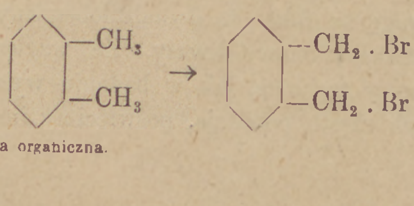


Wreszcie p-ksylen daje kwas tereftalowy:

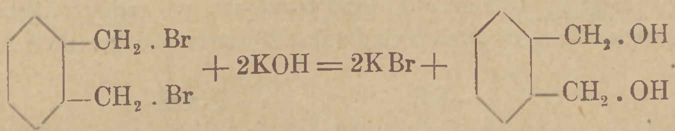


Ponieważ wszystkie dwualkilowe pochodne benzenu dają przy energiczniejszem utlenieniu jeden z powyżej wspomnianych dwukarbonowych kwasów, więc na zasadzie badania tych produktów utlenienia można z łatwością oznaczyć konstytucję, to znaczy względne położenie obu grup alkilowych w badanych węglowodorach.

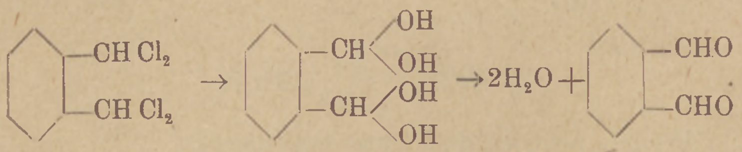
Względem chlorowców dwualkilobenzeny zachowują się w ten sposób, że wytwarzają albo pochodne, zawierające atomy chlorowców w bocznych łańcuchach (grupach alkilowych), albo też takie, w których chlorowce przyczepione są do atomów węgla rdzenia benzenowego. Pierwsze powstają przy działaniu chlorowców na węglowodory w temperaturach wyższych albo w niskich, w obecności silnego światła. Ksyleny w tych warunkach dają t. zw. chlorowcoksylileny, n. p.:



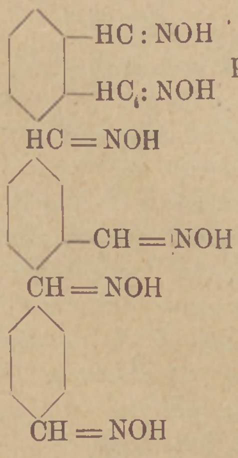
które mogą służyć jako punkt wyjścia do otrzymywania dwuwartościowych alkoholów aromatycznych:



Intensywniejsze działanie chlorowców może spowodować wprowadzenie większej ilości atomów tych pierwiastków do łańcuchów bocznych. Ksyleny n. p. dają dosyć łatwo czterochlorki ksylilenowe, które pod wpływem wrzącej wody przemieniają się w odpowiednie dwualdehydy aromatyczne:



Znamy wszystkie odmiany tych aldehydów. Odmiana orto nosi nazwę aldehydu ftalowego, odmiana meta aldehydu izoftalowego, a para wreszcie tereftalowego. Zgodnie z ich powyższą budową ciała te dają dwuoksymy z hydroksylaminem:



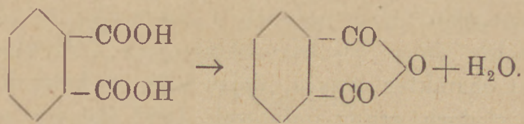
punkt topl. 56°

„ „ 85°

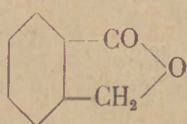
„ „ 186°

11. Kwasy benzenodwukarbonowe $C_6H_4(COOH)_2$. Wyżej zwrócono już uwagę na fakt, że dwualkilobenzeny dają przy utlenianiu benzeno-dwukarbonowe kwasy. Ze względu na doniosłość tych ciał zarówno w technice, jak w badaniu wyżej złożonych produktów, z których często powstają, poświęcimy im osobny rozdział.

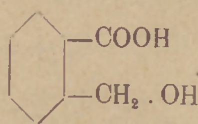
a. Kwas ftalowy czyli *benzeno-o-dwukarbonowy* powstaje nietylko przy utlenianiu zwykłych o-dwualkilobenzenów, ale także szeregu mniej złożonych ciał. W technice praktykuje się na wielką skalę utlenianie naftalenu, węglowodoru, o którym będzie mowa niżej, zapomocą kwasu azotowego, albo stężonego kwasu siarkowego w obecności siarczanu rtęciowego. Na szczególną uwagę zasługuje łatwość, z jaką kwas ftalowy przemienia się w bezwodnik:



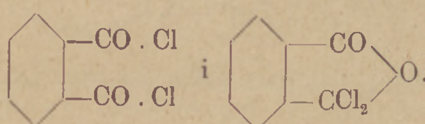
Oddzielenie wody ma miejsce już przy stapianiu kwasu ftalowego; bezwodnik daje przy redukcji ftalid, ciało, któremu należy nadać wzór:



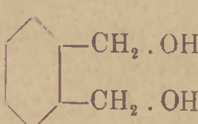
albowiem daje ono pod wpływem wodzianu potasowego alkohol benzylo-o-karbonowy:



Z pięciochlorkiem fosforowym daje bezwodnik ftalowy chlorek ftalilowy zachowujący się zgodnie z dwoma następującemi wzorami:



Za wzorem pierwszym przemawia przemiana chlorku ftalowego w alkohol o-ftalilowy:



pod wpływem kwasu octowego i ortęci sodowej, a za drugim, nie-

symetrycznym, przemiana we ftalid pod wpływem cynku i kwasu octowego.

Z amonjakiem bezwodnik ftalowy daje ftalimid. którego budowa także nie jest jeszcze ustalona:

$$C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} \right\rangle NH \quad \text{albo} \quad C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} CO \\ C \\ \| \\ NH \end{matrix} \right\rangle O.$$

Imid ten ma charakter kwasu, dając sole, w których metal podstawia atom wodoru grupy iminowej. Imid ftalowy wreszcie daje pod wpływem wodzianu barowego sól barową kwasu ftalaminowego

$$C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} COOH \\ CONH_2 \end{matrix} \right. \quad \text{albo} \quad C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} CO \\ C \left\langle \begin{matrix} HO \\ NH_2 \end{matrix} \right. \end{matrix} \right\rangle O.$$

W nowszych czasach stosuje się często ftalimid w syntezach związków aminowych. Korzysta się przytem z wyżej wspomnianej zdolności tego ciała wytwarzania soli, które łatwo reagują z chlorowcoalkilami:

$$C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} \right\rangle NK + IC_nH_{2n+1} = KI + C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} \right\rangle N.C_nH_{2n+1}.$$

Z wytworzonego produktu reakcji kwasy odszczepiają zasady pierwszorzędne:

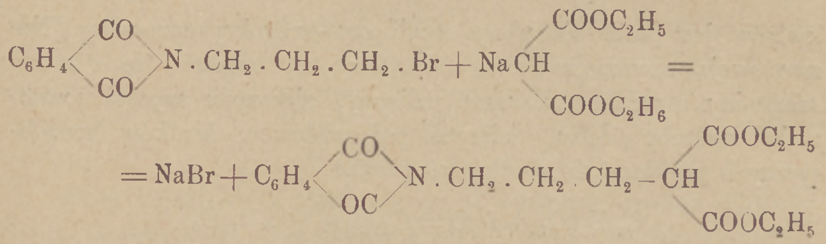
$$C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} \right\rangle N.C_nH_{2n+1} + H_2O = C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} \right\rangle O + C_nH_{2n+1}NH_2.$$

Metodę powyższą zastosowano z powodzeniem w syntezie t. zw. *ornityny*:

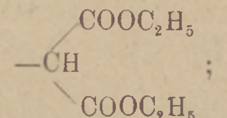
$$C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} \right\rangle NK + BrCH_2.CH_2.CH_2Br =$$

$$= KBr + C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} \right\rangle N.CH_2.CH_2.CH_2Br.$$

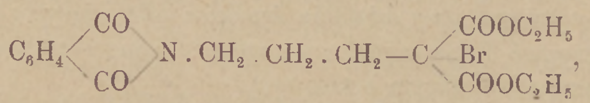
Po uskutecznieniu powyższej reakcji ogrzewa się otrzymany produkt ze związkiem sodowym estru malonowego:



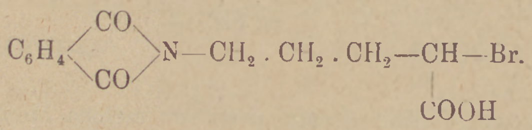
Produkt reakcji może w dalszym ciągu reagować z bromem, przyczem substytucji ulega trzeciorzędowy wodór układu:



otrzymuje się zatem związek:



z którego w procesie zmydlenia odszczepia się CO_2 i powstaje



Wreszcie traktuje się amonjakiem, przyczem atom bromu ulega podstawieniu przez grupę aminową, a następnie stężonym kwasem solnym, co powoduje odszczepienie kwasu ftalowego i utworzenie ornityny:

$$NH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH (NH)_2 . COOH.$$

b. Kwasy izoftalowy i tereftalowy odróżniają się od poprzedniego tem, że bezwodników wewnętrznych nie wytwarzają. Różnica ta przemawia za przypuszczeniem, że grupy karbonowe kwasu ftalowego są znacznie bliżej względem siebie położone aniżeli w jego obu izomerach. Kwas tereftalowy czyli para-benzenodwukarbonowy zawdzięcza swoją nazwę okoliczności, że olej terpentynowy daje go dużo przy utlenianiu. Jest to ciało niemal zupełnie nierozpuszczalne w wodzie, alkoholu i eterze.

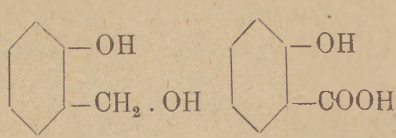
12. Kwasy hydroksybenzoesowe $C_6H_4(OH)COOH$.

Najważniejszym przedstawicielem aromatycznych hydroksy-

kwasów jest kwas *salicylowy*, czyli orto-hydroksybenzoesowy. Nazwę swoją zawdzięcza kwas salicylowy wytwarzaniu się z t. zw. saligeniny, produktu rozkładu salicyny, glikozydu wyosobnionego z liści wierzby *(Salix)*. Salicyna pod wpływem środków hydrolitycznych rozkłada się według równania:

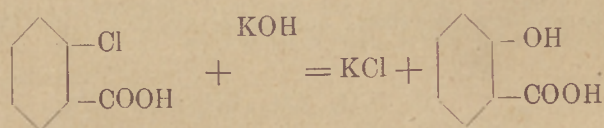
$$C_{13}H_{18}O_7 + H_2O = C_7H_8O_2 + C_6H_{12}O_6.$$

Saligenina jest alkoholo-fenolem, odpowiadającym kwasowi salicylowemu:



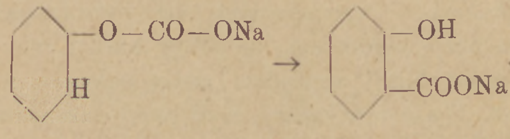
saligenina kwas salicylowy

który się wytwarza przy działaniu środków utleniających. Sztucznie można otrzymać kwas salicylowy przez stapianie o-chlorobenzoesowego kwasu z wodzianem potasowym:



Praktycznego zastosowania powyższa metoda niema. W technice produkuje się kwas salicylowy według metody wynalezionej przez K o l b e g o, która polega na działaniu bezwodnika węglowego na fenolan sodowy w temp. 130°. Jako ciało przejściowe wytwarza się przytem sól sodowa kwasu fenilowęglowego, która następnie przekształca się w sól sodową kwasu salicylowego

$$C_6H_5ONa + CO_2 = C_6H_5 - O - CO - ONa$$



Stosując w powyższej reakcji sól potasową fenolu zamiast sodowej otrzymuje się wprawdzie w temp. poniżej 150° także kwas salicylowy, lecz w temperaturach wysokich (ponad 200°) sól potasową kwasu para-hydroksybenzoesowego:



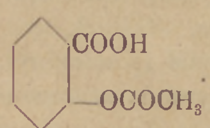
Kwas salicylowy krystalizuje się w wodzie w postaci długich igiełek, posiada smak kwaśno-słodkawy. Wodny roztwór zabarwia się pod wpływem chlorku żelazowego na fioletowo. Posiada własności przeciwgnilne. Sól jego sodowa, podobnie jak niektóre pochodne, mają zastosowanie w lecznictwie.

Kwas salicylowy wytwarza estry, etery i estroetery. Pierwsze zbudowane są w myśl ogólnego wzoru $C_6H_4 \langle {COOC_nH_{2n+1} \atop OH}$. Zamiast alkilów mogą też występować w estrach rodniki aromatyczne czyli aryle. Do najważniejszych estrów należą ester metylowy i fenilowy. Pierwszy jest składnikiem olejku otrzymywanego z *Gaultheria procumbens* i ma zastosowanie w leczeniu reumatyzmu. Ester fenilowy nosi nazwę *salolu* i otrzymuje się przy ogrzewaniu kwasu salicylowego i fenolu w obecności środka odwadniającego, najlepiej tlenochlorku fosforowego:

$$C_6H_4 \langle {COOH \atop OH} + OHC_6H_5 = H_2O + C_6H_4 \langle {COOC_6H_5 \atop OH}.$$

Etery kwasu salicylowego mają budowę $C_6H_4 \langle {COOH \atop OC_nH_{2n+1}}$. Wytwarzają się one przy częściowem zmydleniu estroeterów, które zbudowane są w myśl następującego schematu $C_6H_4 \langle {COOC_nH_{2n+1} \atop OC_nH_{2n+1}}$

Wodór grupy hydroksylowej może być także podstawiony przez rodniki kwasowe, n. p. acetylowy:



Związek ten nosi nazwę *aspiryny* i ma, podobnie jak salol, rozległe zastosowanie w lecznictwie.

Pięciochlorek fosforu reaguje z kwasem salicylowym, wytwarzając przejściowo odpowiedni chlorek kwasowy, którego dotychczas jednak nie zdołano wyosobnić w stanie wolnym, gdyż po wytworzeniu się daje związek z tlenochlorkiem fosforu, wydzielając chlorowodór:

$$C_6H_4\left<\begin{array}{l}COOH\\ OH\end{array}\right. + PCl_5 = POCl_3 + C_6H_4\left<\begin{array}{l}CO.Cl\\ OH\end{array}\right.$$

$$C_6H_4\left<\begin{array}{l}COCl\\ OH\end{array}\right. + POCl_3 = HCl + C_6H_4\left<\begin{array}{l}COCl\\ O-\underset{\underset{O}{\|}}{P}=Cl_2\end{array}\right.$$

Na uwagę zasługują jeszcze bezwodniki kwasu salicylowego. Tak zwanego bezwodnika wewnętrznego, powstającego przez odszczepienie cząsteczki wody z jednej cząsteczki kwasu salicylowego, dotychczas nie otrzymano. Znany natomiast jest t. zw. dwusalicylid:

$$C_6H_4\left<\begin{array}{l}OH\\ COOH\end{array}\right. + \left.\begin{array}{r}COOH\\ HO\end{array}\right>C_6H_4 = 2H_2O + C_6H_4\left<\begin{array}{c}O-CO\\ CO-O\end{array}\right>C_6H_4,$$

wytwarzający się przy działaniu fosgenu na roztwór kwasu salicylowego w pirydynie. Do salicylidu podobne są czterosalicylid i polisalicylid, wytwarzające się przy działaniu tlenochlorku fosforu na roztwór kwasu salicylowego w ksylenie. Czterosalicylid wytwarza się przez skojarzenie czterech cząsteczek kwasu salicylowego:

$$\begin{array}{l}HO.C_6H_4-COOH\ HO-C_6H_4-COOH\\ HOOC-C_6H_4-OH\ HOOC-C_6H_4-OH\end{array} =$$

$$= 4H_2O + \begin{array}{|l|}O-C_6H_4-CO-O.C_6H_4.CO\\ CO.C_6H_4-O-CO.C_6H_4\ O\end{array}.$$

Czterosalicylid ma własność wytwarzania pięknie krystalizującego się ciała składu $(C_7H_4O_2)_4.2CHCl_3$, przy rozpuszczaniu go we wrzącym chloroformie. Związek ten bardzo łatwo ulega rozszczepieniu na czterosalicylid i chloroform. Metodę tę stosują obecnie w technice do otrzymywania czystego chloroformu (Anschütza) (p. str. 77).

Kwas meta-hydroksybenzoesowy otrzymuje się przy stapianiu kwasu meta-sulfono-benzoesowego z wodzianem potasowym.

Kwas para-hydroksybenzoesowy wreszcie powstaje z para-chlorobenzoesowego kwasu pod wpływem wodzianu sodowego w wysokich temperaturach. Eter metylowy tego kwasu:



nosi nazwę kwasu anyżowego, gdyż powstaje przy utlenianiu olejku anyżowego, którego głównym składnikiem jest anetol.

13. Aldehydy $C_6H_4\langle{}^{OH}_{CHO}$, odpowiadające powyżej opisanym kwasom, otrzymuje się zapomocą jednej z dwu następujących metod:

1. Przez działanie chloroformu w obecności wodzianu potasowego na związki fenolowe (synteza **Reimera**):

$$C_6H_5 . OH + CHCl_3 + 4KOH = KO . C_6H_4 . CHO + 3KCl + 3H_2O.$$

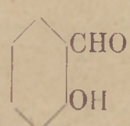
Grupa aldehydowa wstępuje przytem w pozycję orto albo para względem grupy hydroksylowej.

2. Fenole łączą się z kwasem pruskim w obecności chlorowodoru, wytwarzając t. zw. *aldiminy*, które pod wpływem środków hydrolitycznych, jak rozcieńczonego kwasu solnego, łatwo przeobrażają się w hydroksyaldehydy (synteza **Gattermana**):

$$C_6H_5 . OH + CNH = C_5H_4\langle{}^{OH}_{CH:NH}$$

$$C_6H_4\langle{}^{OH}_{CH:NH} + HOH = NH_3 + C_6H_4\langle{}^{OH}_{CHO}.$$

Aldehyd salicylowy



wykryty w olejku ze *Spiraea Ulmaria* daje odczyny jednocześnie aldehydów i fenolów. Podobnie jak wszystkie hydroksyaldehydy zabarwia naskórek na żółto. Jest to płyn bezbarwny, wrzący w temp. 196°.

m-Hydroksybenzaldehyd otrzymuje się najlepiej przez redukcję kwasu m-hydroksybenzoesowego pod wpływem ortęci sodowej. Jest to ciało o punkcie topliwości 134°, wrzące w 240°.

p-Hydroksybenzaldehyd topi się w temp. 116°. Eter jego me-

tylowy t. zw. aldehyd anyżowy powstaje przy łagodnem utlenianiu anetolu, składnika olejku anyżowego.

14. Kwasy aminobenzoesowe $C_6H_4(NH_2)COOH$ otrzymuje się przez redukcję odpowiednich nitrokwasów. Są to ciała o charakterze amfoterowym, dają bowiem z alkaljami i kwasami mineralnemi sole. Z kwasami słabemi organicznemi nie reagują. Atomy wodoru grupy karbonowej i aminowej aminokwasów mogą być podstawione przez alkile, wodory grupy aminowej także przez acyle.

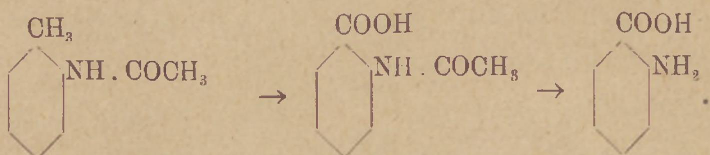
Szczególnie ważnym jest kwas antranilowy, przygotowywany na wielką skalę jako materjał podstawowy, z którego się obecnie fabrykuje indygotynę.

a. Kwas antranilowy czyli o-aminobenzoesowy można otrzymać przez redukcję o-nitrobenzoesowego kwasu:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}COOH\\ NO_2\end{matrix}\right. + 6H = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}COOH\\ NH_2\end{matrix}\right. + 2H_2O.$$

Jest to jednak metoda kosztowna, gdyż o-nitrobenzoesowy kwas wytwarza się przy działaniu kwasu azotowego na benzoesowy tylko w bardzo małych ilościach, podobnie jak kwas para. Głównym bowiem rezultatem nitracji w tym przypadku jest kwas m-nitrobenzoesowy.

Inna metoda polega na utlenianiu acetylowej pochodnej o-toluidyny czyli o-aminotoluenu. Otrzymuje się przytem naprzód acetylową pochodną kwasu antranilowego, która po zmydleniu daje kwas antranilowy:



Jeszcze prościej dochodzi się do antranilowego kwasu przez ogrzewanie orto-nitrotoluenu z wodnym lub alkoholowym roztworem wodzianu potasowego. Na uwagę wreszcie zasługuje metoda otrzymywania tego kwasu z ftalimidu, którą wykonywa się na wielką skalę. Ftalimid ogrzewa się w obecności wodzianu potasowego z podchlorynem sodowym:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle NH + NaOCl + 3NaOH =$$

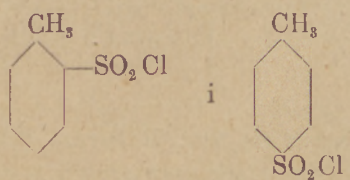
$$= Na_2CO_3 + NaCl + H_2O + C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NH_2\\COONa\end{matrix}\right. .$$

Kwas antranilowy topi się w temperaturze 145°, przyczem jednocześnie zachodzi rozkład na anilinę i bezwodnik węglowy. Kwas azotawy przemienia go w kwas salicylowy.

Estry odznaczają się przyjemnym zapachem, metylowy $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NH_2\\COOCH_3\end{matrix}\right.$ znajduje się w olejku pomarańczy i tuberozy.

b. Meta- i para-aminobenzoesowe kwasy otrzymuje się w postaci acetylowych związków przy utlenianiu meta-, względnie para-aminotoluenu. Pierwszy topi się w temp. 173°, a drugi w 186°.

15. Sulfobenzoesowe kwasy $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}SO_2 . OH\\COOH\end{matrix}\right.$. Na wyróżnienie zasługuje ortozwiązek służący do fabrykacji t. zw. *sacharynu.* Otrzymuje się najlepiej działaniem chlorku kwasu siarkowego na toluen w temperaturach niskich (—20°). Toluen w tych warunkach daje dwa izomery budowy następującej:

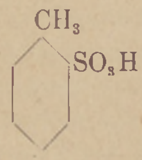


według równania:

$$C_6H_5 . CH_3 + SO_2Cl_2 = HCl + C_6H_4 . CH_3 . SO_2 . Cl_2.$$

Oddzielenie para- od orto- pochodnej uskutecznia się na tej zasadzie, że pierwsza w temperaturach niskich ulega krystalizacji, podczas gdy ortozwiązek pozostaje płynnym.

Z chlorku sulfonowego otrzymuje się odpowiednie kwasy przez ogrzewanie z wodą:

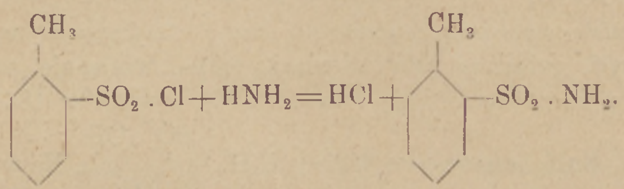


o-toluenosulfonowy kwas

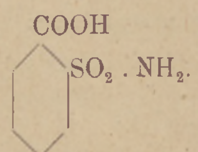


p-toluenosulfonowy kwas.

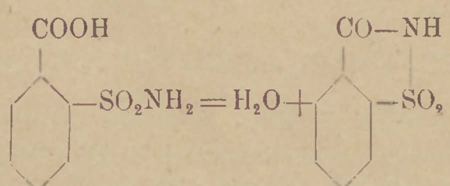
Przy utlenianiu nadmanganianem potasowym w roztworze alkalicznym powyższych kwasów otrzymuje się wreszcie odpowiednie kwasy sulfobenzoesowe. Co się tyczy sacharynu, to w celu jego otrzymania ogrzewa się naprzód chlorek o-toluenosulfonowego kwasu z amonjakiem lub węglanem amonowym, przyczem atom chloru ulega podstawieniu przez grupę aminową i powstaje o toluenosulfamid:



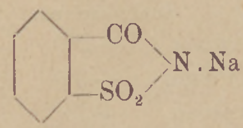
Podczas ogrzewania o-toluenosulfamidu z nadmanganianem potasowym, przy odczynie możliwie obojętnym, grupa metylowa powyższego związku ulega przemianie w o-sulfamid kwasu benzoesowego:



Kwas ten odznacza się tem, iż bardzo łatwo odszczepia cząsteczkę wody, dając bezwodnik wewnętrzny t. zw. sacharyn:



który posiada smak słodki, znacznie intensywniejszy niż cukier trzcinowy. Grupa iminowa tego ciała ma charakter kwasowy, wodór jej może ulegać podstawieniu przez metale, a powstające sole zachowują smak słodki. Sól sodowa:

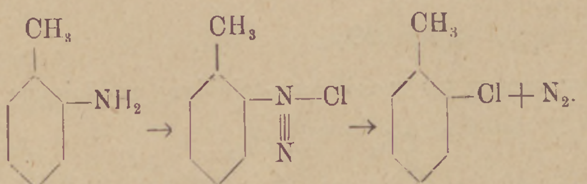


jest łatwo rozpuszczalna w wodzie.

16. **Dwusubstytuowane pochodne benzenu** $C_6H_4\langle^{C_nH_{2n+1}}_{X}$, wspominane już niejednokrotnie przy omawianiu syntez niektórych innych dwusubstytuownaych pochodnych, znane są w najróżnorodniejszych kombinacjach. We wzorze powyższym X oznacza pojedyncze atomy różnych substytuentów, lub grupy atomowe.

Chlorowcowe pochodne ogólnego wzoru $C_6H_4\langle^{C_nH_{2n+1}}_{Cl\,(Br,\ I,\ F)}$ jako takie większego zastosowania nie mają, lecz mogą służyć niekiedy jako punkty wyjścia przy otrzymywaniu ciał ważniejszych. Chlorotolueny znane są we wszystkich odmianach. Przy bezpośredniem działaniu chloru na toluen w temperaturach niskich następuje substytucja atomów wodoru układu benzenowego. Chlorowanie odbywa się najlepiej w obecności pewnych katalizatorów, jak pięciochlorku molibdenu lub chlorku żelazowego. W podobny sposób otrzymuje się też bromotolueny.

Częste zastosowanie ma metoda otrzymywania chlorowcowych pochodnych toluenu, opierająca się na przemianie grupy aminowej aminotoluenów w grupę dwuazonową i rozkład chlorowcowych jej pochodnych:



Następująca tabelka podaje nam punkty wrzenia i krzepnięcia ważniejszych pochodnych chlorowcowych toluenu:

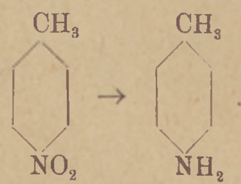
	punkt topienia	punkt wrzenia
p-fluorotoluen	—	117°
o-chlorotoluen	—34°	159°
m-chlorotoluen	—48°	162°
p-chlorotoluen	+7	162°

	punkt topienia	punkt wrzenia
o-bromotoluen	—29°	182°
m-bromotoluen	—40°	184°
p-bromotoluen	+28°	184°
o-jodotoluen	—	204°
m-jodotoluen	—	204°
p-jodotoluen	35°	211°

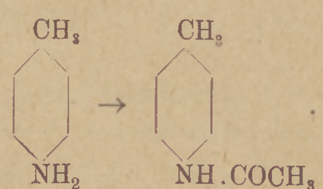
Ważniejsze są nitrotolueny, lub wogóle związki składu

$$C_6H_4 \langle {}^{C_nH_{2n+1}}_{NO_2} .$$

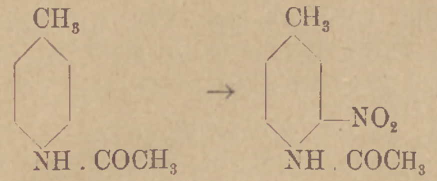
Orto- i para-nitrotolueny fabrykują na wielką skalę, gdyż są podstawowemi produktami z których się otrzymuje technicznie bardzo ważne zasady, zwane *toluidynami*. Kwas azotowy przemienia toluen w mieszaninę orto- i para-nitrotoluenów, które oddziela się od siebie zapomocą frakcjonowanej destylacji. Orto-odmiana wre w temp. 222°, a para w 238°. Są to płyny o własnościach bardzo zbliżonych do własności nitrobenzenu. Meta-nitrotoluenu nie można otrzymać przy bezpośredniej nitracji toluenu. Trzeba się uciec w tym przypadku do metody pośredniej. Polega ona na tem, że p-nitrotoluen przemienia się naprzód w odpowiedni aminowy związek przez redukcję:



Otrzymaną w ten sposób para-toluidynę poddaje się acetylacji:



Wytworzoną p-acetotoluidynę poddaje się ponownie działaniu kwasu azotowego, przyczem grupa nitrowa wstępuje w pozycję orto względem grupy acetaminowej:



Trójsubstytuowaną tę pochodną benzenu poddaje się następnie zmydleniu, przyczem powstaje p-amino-o-nitro-toluen, który za pośrednictwem reakcji dwuazonowej pozbywa się grupy aminowej, a w rezultacie otrzymuje się m-nitro-toluen. Jest to płyn wrzący w temp. 231°.

Nitrotolueny dają przy redukcji, jak już wyżej wspomniano, odpowiednie aminozwiązki, toluidyny. Technicznie otrzymuje się orto- i para-toluidynę z surowego nitrotoluenu, przedstawiającego mieszaninę o- i p-nitrotoluenu. Rozdzielenie obu toluidyn uskutecznia się, wyzyskując niejednakową ich siłę zasadową. Dodając do mieszaniny surowej kwasu siarkowego w ilości niewystarczającej do zobojętnienia całej masy i destylując, otrzymuje się w przekropie o-toluidynę, podczas gdy p-toluidyna, jako zasada silniejsza, pozostaje w aparacie w postaci nielotnego siarczanu. Orto- i metatoluidyny przedstawiają się w temp. zwykłej w postaci płynów. Pierwsza wre w 201°, druga w 203°. Paratoluidyna jest ciałem krystalicznem bezbarwnem, z punktem topl. 45°, wrzącym w temperaturze 200°.

Toluidyny mogą służyć jako punkty wyjścia do syntezy innych dwusubstytuowanych pochodnych o ogólnym wzorze $C_6H_4\left\langle\begin{matrix} C_nH_{2n+1} \\ X \end{matrix}\right.$. Można je n. p przemienić w odpowiednie cyjanki $C_6H_4\left\langle\begin{matrix} C_nH_{2n+1} \\ CN \end{matrix}\right.$, które po zmydleniu dadzą kwasy $C_6H_4\left\langle\begin{matrix} C_nH_{2n+1} \\ COOH \end{matrix}\right.$.

Kwasy $C_6H_4\left\langle\begin{matrix} CH_3 \\ COOH \end{matrix}\right.$ noszą nazwę toluilowych. Są one izomeryczne z kwasem α-toluilowym $C_6H_5 . CH_2 . COOH$ (patrz str. 246). Kwas o-toluilowy albo o-metylobenzoesowy topi się w temp. 104°, para w 179°, a m-toluilowy w 110°.

Oprócz sposobu otrzymywania tych kwasów z odpowiednich cyjanków na uwagę zasługują następujące:

a) $CH_3 . C_6H_4 . I + Mg = CH_3 . C_6H_4MgI$

$$CH_3 . C_6H_4 . MgI + CO_2 = CH_3 . C_6H_4 . COOMgI$$

$$CH_3 . C_6H_4 . COOMgI + HI = CH_3 . C_6H_4 . COOH + MgI_2$$

b) $CH_3 . C_6H_4 . Br + Cl . COO C_2H_5 + 2Na =$

$$= NaCl + NaBr + CH_3 . C_6H_4 . COO C_2H_5$$

$$CH_3 . C_6H_4 . COOC_2H_5 + NaOH = CH_3 . C_6H_4COONa + C_2H_5OH.$$

Metody powyższe mogą oczywiście służyć także do otrzymywania wyższych homologów kwasów metylobenzoesowych, n. p. etylobenzoesowych.

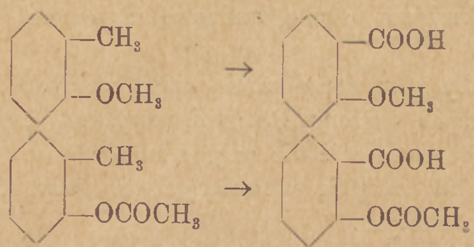
Fenole składu $C_6H_4\left\langle\begin{matrix} C_nH_{2n+1} \\ OH \end{matrix}\right.$ mogą być uważane za wyższe homologi fenolu zwykłego czyli hydroksybenzenu. Najprostszemi fenolami tego rodzaju są *krezole* składu $C_6H_4\left\langle\begin{matrix} CH_3 \\ OH \end{matrix}\right.$. Związki te można otrzymać, stosując ogólne metody syntetyzowania fenolu. Naprzykład krezole otrzymuje się, ogrzewając kwasy sulfonowe toluenu z wodzianami potasowców:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix} CH_3 \\ SO_2 . OH + 2NaOH \end{matrix}\right. = C_6H_4\left\langle\begin{matrix} CH_3 \\ OH \end{matrix}\right. + Na_2SO_3 + H_2O.$$

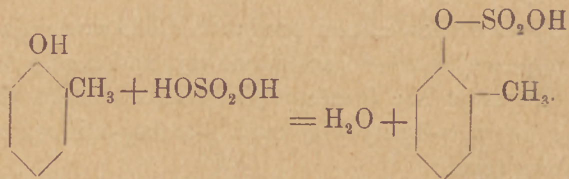
Równie łatwo otrzymuje się je z dwuazonowych związków przy ogrzewaniu z wodą:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix} CH_3 \\ N-Cl \\ \| \\ N \end{matrix}\right. + KOH = C_6H_4\left\langle\begin{matrix} CH_3 \\ OH \end{matrix}\right. + N_2 + HCl.$$

Na szczególną uwagę zasługuje fakt, że grupa metylowa, znajdująca się w cząsteczce krezolów, nie ulega utlenieniu pod wpływem kwasu chromowego. Utlenienie jej jednak następuje łatwo, gdy naprzód podstawi się atom wodoru grupy hydroksylowej przez grupę alkilową lub acylową; powstają wówczas etery kwasowe lub estry:



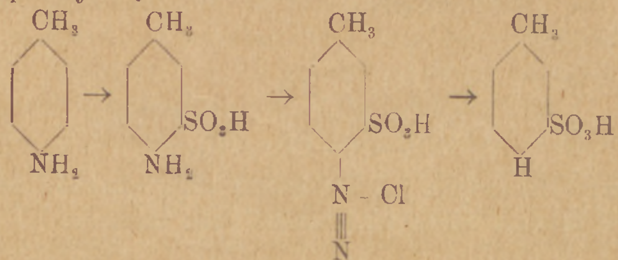
Szczególnie praktycznem okazało się stosowanie w przemianach powyższych estrów kwasu siarkowego lub fosforowego, które powstają bardzo łatwo:



Jako środek utleniający najlepsze usługi oddaje w tym przypadku alkaliczny roztwór nadmanganianu potasowego.

Krezole wyosobniono także ze smoły węgla kamiennego i drzewa bukowego. o-Krezol topi się w 30° i wre w 190°, m-krezol topi się w 4°, a wre w 201°, p-krezol wreszcie w 37°, względnie w 200°.

Kwasy sulfonowe $C_6H_4<^{C_nH_{2n+1}}_{SO_3H}$, służące do otrzymywania fenolów $C_6H_4<^{C_nH_{2n+1}}_{OH}$, powstają przy działaniu kwasu siarkowego stężonego na alkilobenzeny. Inną metodę otrzymywania tych ciał poznaliśmy już wyżej (patrz str. 271). Toluenosulfonowe kwasy $C_6H_4<^{CH_3}_{SO_3H}$ szeregu orto i para powstają jednocześnie, kwas m-toluenosulfonowy otrzymuje się inną drogą; mianowicie para-toluidynę poddaje się sulfonowaniu:

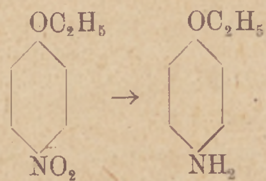


a następnie eliminuje grupę aminową zapomocą reakcji dwuazonowej.

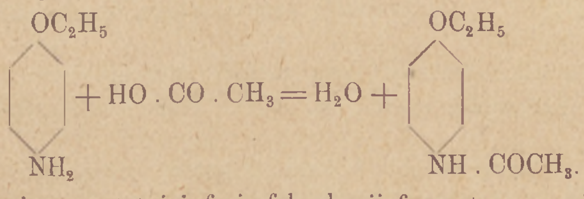
Nie miałoby celu przedłużanie opisu znanych dwusubstytuowanych pochodnych benzenu. Przegląd powyższy uzupełnimy tylko opisem ciał które w lecznictwie mają pewne zastosowanie. Zauważono, że *acetanilid*, związek wytwarzający się przy gotowaniu aniliny z kwasem octowym:

$$C_6H_5NH_2 + CH_3 . COOH = H_2O + C_6H_5NH . COCH_3$$

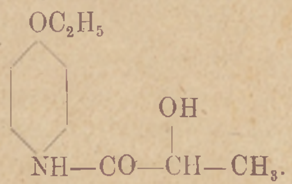
posiada własności przeciwgorączkowe, ale jednocześnie trujące. Wprowadzenie grupy etoksylowej do rdzenia benzenowego acetanilidu powoduje zmniejszenie toksyczności produktu. Ciało zawierające grupę etoksylową w pozycji para do acetaminowej, nosi nazwę *fenacetyny*. Fabrycznie otrzymuje się fenacetynę z p-nitrofenetolu (str. 259), przemieniając go w p-fenetydynę czyli p-etoksy-anilinę, zapomocą środków redukujących:



Utworzoną p-fenetydynę, czyli p-etoksy-anilinę gotuje się wreszcie z kwasem octowym, przyczem powstaje acet-p-fenetydyna czyli fenacetyna:



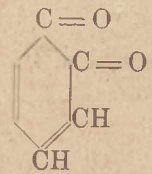
Stosując w ostatniej fazie fabrykacji fenacetyny zamiast kwasu octowego — mleczny, otrzymuje się t. zw. *laktofeninę* budowy:



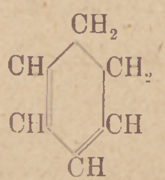
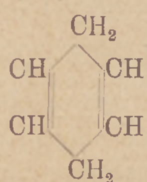
Zarówno fenacetyna jak laktofenina mają własności przeciwgorączkowe; ostatnia działa jednocześnie słabo nasennie.

III. Chinony ($C_6H_4O_2$) i związki chinoidowe.

Chinonami nazywamy pochodne benzenu, powstające przez podstawienie dwóch atomów wodoru przez dwa atomy tlenu. Dotychczas poznano tylko orto- i para-chinon, którym nadano wzory następujące:


i


W myśl tych wzorów należałoby chinony uważać właściwie za pochodne dwuhydrobenzenów:


i


Ponieważ chinony zawierają dwie grupy karbonilowe, więc niektóre ich reakcje wzorują się na reakcjach ketonowych.

1. o-Chinon albo **o-benzenochinon** otrzymano przez utlenienie pyrokatechiny zapomocą tlenku srebrowego. Jest to ciało krystalizujące się w eterze w płytkach jasnoczerwonej barwy. Znana też jest odmiana bezbarwna.

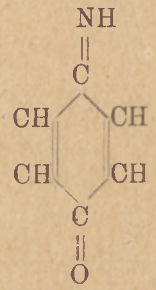
2. p-Chinon albo **p-benzenochinon** powstaje przy utlenianiu najrozmaitszych dwusubstytuowanych pochodnych benzenu szeregu para, n. p. para-fenilenodwuaminu, para-aminofenolu i t. d. Niektóre jednosubstytuowane pochodne także mogą wytwarzać para-chinon, n p. anilina pod wpływem dwuchromianu sodowego i kwasu siarkowego.

Para-chinon krystalizuje się w żółtych kryształkach o punkcie topl. 116°, odznaczających się zapachem przykrym. Jest trucizną i barwi naskórek na brunatno. Wytwarza szereg związków przez addycję, z pośród których na szczególną uwagę zasługuje chinhydron, związek z hydrochinonem: $C_6H_4O_2 + C_6H_4(OH)_2$.

Obok właściwych chinonów poznano szereg związków, które mają budowę d tych ciał analogiczną i które skutkiem tego otrzymały nazwę związków *chinoidowych*. Wśród nich spotykamy, jak zobaczymy, szereg ciał barwnych o wielkiej wartości technicznej.

Najprostszemi chinoidami są t. zw. *chinoiminy*, które można uważać za pochodne p-chinonu, w którym jeden lub oba atomy tlenu zostały podstawione przez grupy iminowe.

3. Chinojednoimin budowy

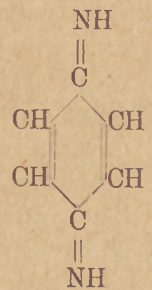


otrzymuje się przy utlenianiu p-aminofenolu tlenkiem srebrowym:

$$H_2N\,.\,C_6H_4\,.\,OH + O = H_2O + HN : C_9H_4 : O.$$

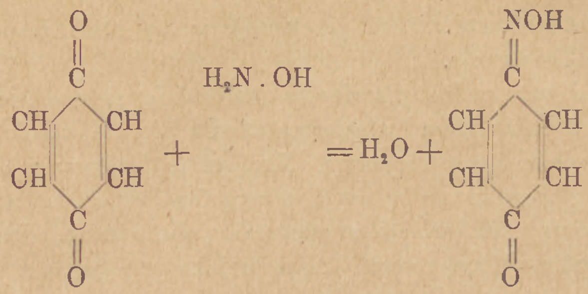
Chinojednoimin tworzy bezbarwne kryształki, szybko się utleniające na brunatno i samorzutnie eksplodujące. Pod wpływem ogrzewania z rozcieńczonym kwasem siarkowym rozkłada się na chinon i amonjak, a pod wpływem czynników redukujących daje aminofenol.

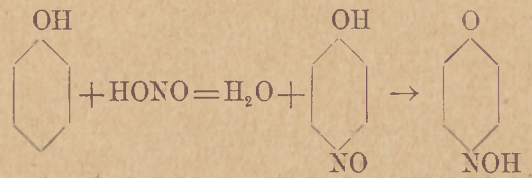
4. Chinodwuimin



powstaje przy utlenianiu p-fenilenodwuaminu. Jest również związkiem bezbarwnym o punkcie topl. 124°.

5. Nitrozofenole. Do ciał chinoidowych można zaliczyć także t. zw. *nitrozo-fenole*. Ciała te powstają albo przy kombinowaniu chinonu z hydroksylaminem, albo z fenolów przez działanie kwasu azotawego, albo wreszcie z p-nitrozoalkilaminów pod wpływem wodzianu sodowego, zgodnie z następującemi równaniami:





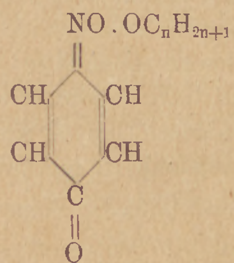
$ON . C_6H_4 . N(CH_3)_2 + KOH = ON . C_6H_4 . OK + HN(CH_3)_2.$

Jak z powyższego wynika, nitrozofenole są ciałami, które zachowują się w myśl dwu wzorów konstytucyjnych. Pierwsza metoda otrzymywania p-nitrozofenolu przemawia tedy za tem, że jest on istotnie jednooksymem benzenochinonu, podczas gdy obie następne metody przemawiają za wzorem nitrozofenolowym.

Wreszcie zwrócimy uwagę na nowsze prace nad eterami nitrofenolów, według których ciała te mają również istnieć w postaci chinoidowej. Obok prawdziwych eterów nitrofenolowych budowy

$$C_6H_4 \langle {NO_2 \atop O . C_nH_{2n+1}}$$

wyosobniono też ciała, których budowa odpowiada prawdopodobnie wzorowi:



Podczas gdy pierwsze powstają przy działaniu chlorowcoalkilów na sole potasowcowe nitrofenolów, drugie wytwarzają się obok tamtych w pewnych warunkach z soli srebrowych i noszą nazwę *aci-eterów*. Aci-etery nitrofenolów mają barwę intensywną czerwoną,

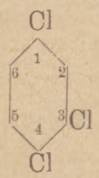
ulegają łatwo zmydleniu i przekształcają się samorzutnie w etery normalne bezbarwne.

Ponieważ wolne nitrofenole odróżniają się od siebie dosyć znacznie zabarwieniem, więc przypuszcza się, że różnią się także pod względem konstytucyjnym. Nitrofenole bezbarwne, n. p. p-nitrofenol, są zbudowane w myśl wzoru fenolowego, zabarwione zaś przedstawiają prawdopodobnie mieszaninę obu odmian, albo roztwory stałe, w których rozpuszczalnikiem niejako jest forma fenolowa:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}OH\\NO_2\end{matrix}\right. \quad i \quad C_6H_4\left\langle\begin{matrix}O\\NO\,.\,OH\end{matrix}\right.$$

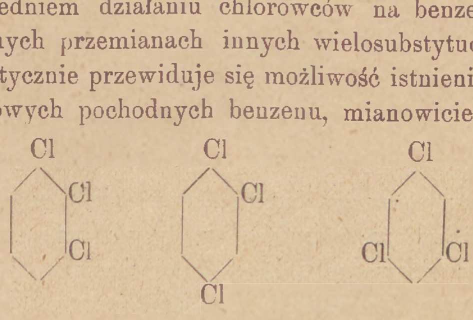
IV. Trój- i wielosubstytuowane pochodne benzenu.

Jeżeli w benzenie ulegnie substytucji więcej niż dwa atomy wodoru przez atomy innych pierwiastków lub grupy atomowe, wówczas sprawa możliwych izomerów komplikuje się znacznie. Pragnąc określić położenie poszczególnych substytuentów w cząsteczce benzenu, zgodzono się oznaczać je liczbami, odpowiadającemi odnośnym atomom węgla układu benzenowego: n. p. 1, 3, 4- trójchlorobenzen ma budowę:

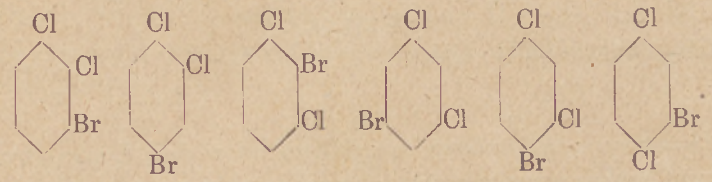


Konstytucję trój- i wielosubstytuowanych pochodnych benzenu określa się, badając stosunki genetyczne pomiędzy niemi a dwusubstytuowanemi pochodnemi o znanej budowie.

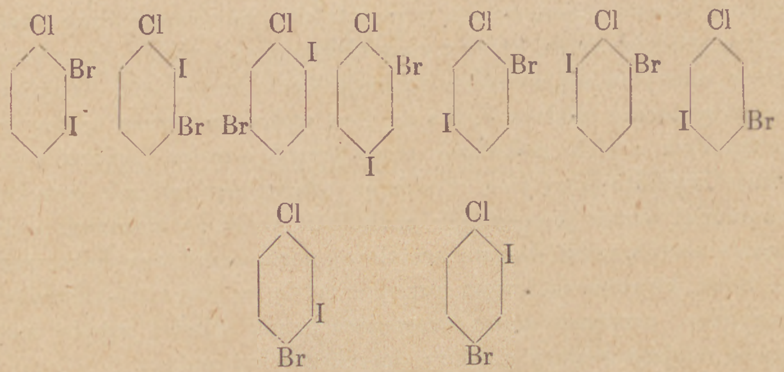
1. **Trójchlorowcowe pochodne benzenu** powstają już to przy bezpośredniem działaniu chlorowców na benzen, już to przy więcej złożonych przemianach innych wielosubstytuowanych pochodnych. Teoretycznie przewiduje się możliwość istnienia trzech odmian trójchlorowcowych pochodnych benzenu, mianowicie:



Gdy trzy substytuenty nie są jednakowe, ilość izomerów wzrasta. Ciało n. p. o składzie $C_6H_3Cl_2Br$ może występować w sześciu odmianach:



Ilość izomerów ciała składu C_6H_3ClBrI będzie oczywiście jeszcze większa:

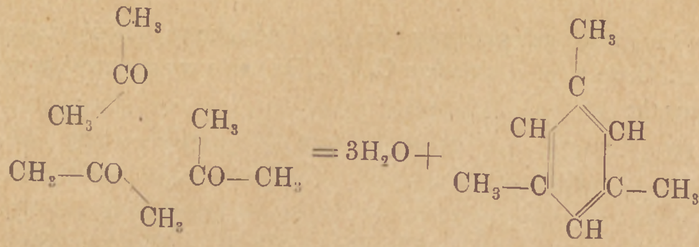


W przypadku benzenu udało się wszystkie atomy wodoru podstawić przez chlor. *Sześciochlorobenzen*, czyli chlorek węgla Julina jest ciałem bezbarwnem, krystalizującem się w igłach z punktem topliwości 299°. W wyższych homologach kompletnej tego rodzaju substytucji przeprowadzić się nie dało; toluen daje najwyżej albo czterochlorobenzotrójchlorek $C_6HCl_4 . CCl_3$, albo pięciochloro-chlorek benzalowy $C_6Cl_5 . CHCl_2$.

2. Trój- i wieloalkilowe pochodne benzenu. Znamy licznych przedstawicieli połączeń ogólnego wzoru:

$$C_6H_3(C_nH_{2n+1})_3,\ C_6H_2(C_nH_{2n+1})_4,\ C_6H(C_nH_{2n+1})_5 \text{ i } C_6(C_nH_{2n+1})_6.$$

Najprostsze węglowodory, złożone według wzoru pierwszego, $C_6H_3(CH_3)_3$ znane są, jak się da przewidzieć, w trzech odmianach. Najciekawszym z nich jest 1, 3, 5-trójmetylobenzen, albo *mezytylen*, spotykany w smole węgli kamiennych i niektórych naftach. Sztucznie otrzymuje się z acetonu pod wpływem stężonego kwasu siarkowego:



Symetryczność budowy mezytylenu udowodnił Ladenburg. Ponieważ sposób przeprowadzenia tego dowodu ma zasadnicze znaczenie dla chemji benzenu wogóle, powtórzymy go tutaj, w możliwem skróceniu. Dowód zdąża do tego, aby wykazać, że trzy atomy wodoru rdzenia benzenowego w mezytylenie są równoznaczne o tyle, że bez względu na to, który z nich ulegnie podstawieniu przez nową grupę substytuującą, zawsze otrzymuje się to samo ciało. Nazwijmy owe trzy atomy wodoru *a*, *b* i *c*. Pod wpływem kwasu azotowego można dwa z nich podstawić przez grupy nitrowe, przyczem powstaje dwunitromezytylen. Poddając otrzymany związek redukcji alkalicznej można jednę z nich przemienić w grupę aminową, a następnie acetylowanie da nam acetylową pochodną, która traktowana na nowo kwazem azotowym przemienia się w dwunitro-acetaminomezytylen, przyczem nowo wstępująca grupa nitrowa zajmie oczywiście miejsce wodoru *c*, który dotychczas był wolny:

$$C_6(CH_3)_3\begin{matrix}H_a\\H_b\\H_c\end{matrix} \rightarrow C_6(CH_3)_3\begin{matrix}NO_{2(a)}\\NO_{2(b)}\\H_c\end{matrix} \rightarrow C_6(CH_3)_3\begin{matrix}NO_{2(a)}\\NH_{2(b)}\\H_c\end{matrix} \rightarrow$$

$$\rightarrow C_6(CH_3)_3\begin{matrix}NO_{2(a)}\\NHCOCH_{3(b)}\\H_c\end{matrix} \rightarrow C_6(CH_3)_3\begin{matrix}NO_{2(a)}\\NH\,.\,COCH_{3(b)}\\NO_{2(c)}\end{matrix}.$$

Dwunitroacetaminomezytylen zmydlony da aminodwunitromezytylen, w którym grupę aminową można za pośrednictwem reakcji dwuazonowej podstawić przez wodór; mamy zatem:

$$C_6(CH_3)_3\begin{matrix}NO_{2(a)}\\NH\,.\,COCH_{3(b)}\\NO_{2(c)}\end{matrix} \rightarrow C_6(CH_3)_3\begin{matrix}NO_{2(a)}\\NH_{2(b)}\\NO_{2(c)}\end{matrix} \rightarrow C_6(CH_3)_3\begin{matrix}NO_{2(a)}\\H_{(b)}\\NO_{2(c)}\end{matrix}.$$

Otrzymany przy tych przemianach dwunitromezytylen okazał się identycznym z dwunitromezytylenem otrzymanym bezpośrednio z mezytylenu, a ponieważ zawiera on jedną grupę nitrową niewątpliwie w miejsce innego wodoru aniżeli poprzedni, więc z tego

wypływa, że wodory H_b i H_c mają w cząsteczce mezytylenu położenie tego rodzaju, że bez względu na to, który z nich ulegnie podstawieniu przez nową grupę, zawsze powstanie to samo ciało. Podobnie można udowodnić, że wodory H_a i H_b lub H_c mezytylenu zajmują miejsce symetryczne, jak wypływa z zestawienia następującego:

$$\overset{\text{I.}}{C_6(CH_3)_3\begin{matrix}H_a\\H_b\\H_c\end{matrix}} \rightarrow \overset{\text{II.}}{C_6(CH_3)_3\begin{matrix}NO_{2(a)}\\NO_{2(b)}\\H_c\end{matrix}} \rightarrow \overset{\text{III.}}{C_6(CH_3)_3\begin{matrix}NO_{2(a)}\\NH_{2(b)}\\H_c\end{matrix}} \rightarrow$$

$$\overset{\text{IV.}}{C_6(CH_3)_3\begin{matrix}NO_{2(a)}\\H_b\\H_c\end{matrix}} \rightarrow \overset{\text{V.}}{C_6(CH_3)_3\begin{matrix}NH_{2(a)}\\H_b\\H_c\end{matrix}} \rightarrow \overset{\text{VI.}}{C_6(CH_3)_3\begin{matrix}NH\,.\,COCH_{3(a)}\\H_b\\H_c\end{matrix}} \rightarrow$$

$$\overset{\text{VII.}}{\rightarrow C_6(CH_3)_3\begin{matrix}NHCOCH_{3(a)}\\NO_{2(b)}\\H_c\end{matrix} \quad \text{albo} \quad C_6(CH_3)_3\begin{matrix}NH\,.\,COCH_{3(a)}\\H_b\\NO_{2(c)}\end{matrix}}$$

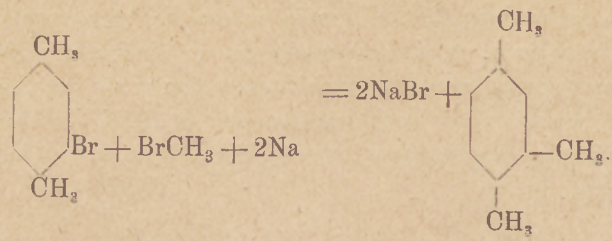
$$\overset{\text{VIII.}}{\rightarrow C_6(CH_3)_3\begin{matrix}NH_{2(a)}\\NO_{2(b)}\\H_{(c)}\end{matrix} \quad \text{albo} \quad C_6(CH_3)_3\begin{matrix}NH_{2(a)}\\H_{(b)}\\NO_{2(c)}\end{matrix}}.$$

Porównanie ostatecznego tego produktu przemiany z produktem III wykazało, że oba ciała są identyczne, a zatem $H_a = H_b$ albo $H_a = H_c$, ponieważ zaś $H_b = H_c$ (patrz wyżej), więc istotnie $H_a = H_c$.

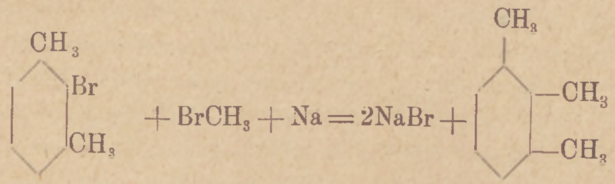
Pod wpływem środków utleniających (rozcieńcz. HNO_3) mezytylen stopniowo przeobraża grupy metylowe w karbonowe:

$$C_6H_3\begin{cases}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{cases} \rightarrow \underset{\text{kwas mezytynowy}}{C_6H_3\begin{cases}COOH\\CH_3\\CH_3\end{cases}} \rightarrow \underset{\text{kwas uwitynowy}}{C_6H_3\begin{cases}COOH\\COOH\\CH_3\end{cases}} \rightarrow \underset{\text{kwas trójmezynowy}}{C_6H_3\begin{cases}COOH\\COOH\\COOH\end{cases}}.$$

Pseudokumol jest 1, 3, 4-trójmetylobenzenem i izomerem kumenu czyli izopropylobenzenu $C_6H_5\,.\,CH(CH_3)_2$. Syntetycznie otrzymuje się go z bromo-p-ksylenu:



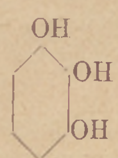
Hemimelitol czyli 1, 2, 3-trójmetylobenzen znajduje się w smole węgla kamiennego. Sztucznie otrzymuje się go z 2-bromo-m-ksylenu:



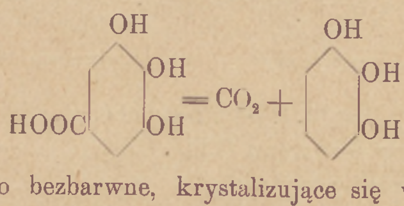
Z pośród polialkilobenzenów zwracamy uwagę na *durol* czyli 1, 2, 4, 5-czterometylobenzen, znaleziony w smole węgla kamiennego, *pentametylobenzen* otrzymany z mezytylenu przez działanie chlorku metylu w obecności chlorku glinowego i wreszcie na *sześciometylobenzen*, powstający z krotonilenu pod wpływem stężonego kwasu siarkowego.

3. Trój- i wielowartościowe fenole. Znamy wszystkie trzy trójhydroksybenzeny. Każdy z nich ma pewne zastosowanie.

1, 2, 3- Trójhydroksybenzen czyli *pyrogalol*



otrzymuje się z kwasu galusowego przy ogrzewaniu, przyczem powstaje jednocześnie bezwodnik węglowy:



Jest to ciało bezbarwne, krystalizujące się w blaszkach lub igłach, łatwo rozpuszczalnych w wodzie, trudniej w alkoholu i ete-

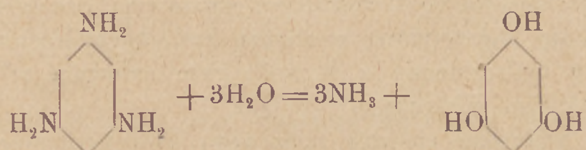
rze. Alkaliczny roztwór wchłania energicznie tlen z powietrza, zabarwiając się przytem na ciemno-brunatno. Pyrogalol ulega przytem rozkładowi, dając naprzód sześciohydroksydwufenil:

$$(HO)_3 . C_6H_2—C_6H_2(OH)_3,$$

potem bezwodnik węglowy, kwas octowy, w małej ilości tlenek węglowy i brunatne ciała o budowie nieznanej.

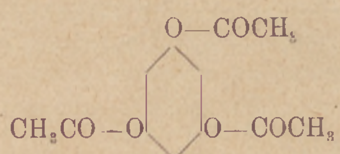
Pyrogalol ma zastosowanie w analizie gazów, jako substancja wchłaniająca tlen, a także w fotografji jako wywoływacz, do czego się nadaje z powodu silnie redukujących własności.

1, 3, 5-Trójhydroksybenzen czyli *floroglicynę* otrzymano po raz pierwszy stapiając *floretynę*, produkt rozkładu glikozydu, zwanego *florydcyną* z wodzianem potasowym. Najłatwiej otrzymuje się floroglicynę z 1, 3, 5-trójnitrobenzenu, który przemienia się naprzód w trójaminobenzen, a ten ostatni hydrolizuje przy gotowaniu z kwasem solnym:

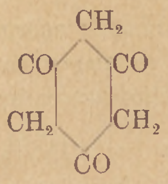


Floroglicyna krystalizuje się w wodzie w postaci dużych pryzmatów, które zawierają dwie cząsteczki wody krystalizacji. Topi się w temp. 218°. Posiada smak słodki i rozpuszcza się łatwo w wodzie, alkoholu i eterze. Wodny roztwór zabarwia się pod wpływem chlorku żelazowego na fioletowo-błękitno.

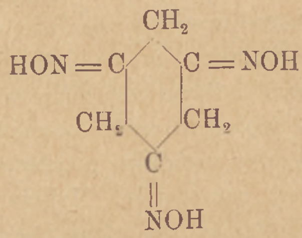
Zgodnie z naturą trójwodorotlenową floroglicyna reaguje normalnie z odczynnikami na grupy hydroksylowe, n. p. z bezwodnikiem octowym daje:



Nie ulega jednak wątpliwości, że floroglicyna należy do ciał tautomerycznych i może też reagować w postaci trójketoszeście-ometylenu:



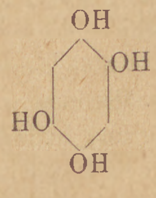
dając z hydroksylaminem oksym:



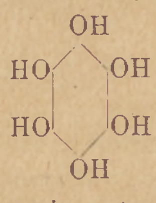
1,2,4-Hydroksyhydrochinon o punkcie topliwości 140° wytwarza się przy utlenianiu hydrochinonu w pewnych warunkach, n. p. przy stapianiu go z wodzianem potasowym. Szczególnie łatwo otrzymuje się trójacetylową pochodną hydroksyhydrochinonu przy ogrzewaniu hydrochinonu z bezwodnikiem octowym w obecności stężonego kwasu siarkowego.

Pod wpływem chlorku żelazowego hydroksyhydrochinon zabarwia się na zielono-brunatno.

Z pośród *czterohydroksybenzenów* najlepiej poznano związek o budowie:



który otrzymano przez redukcję 1, 4-dwuhydroksy- 2, 5-chinonu. Szczególnie interesującym jest *sześciohydroksybenzen*

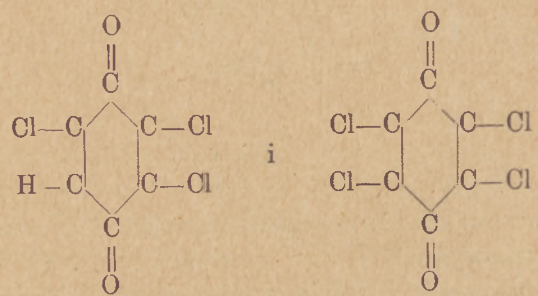


otrzymany w postaci połączenia potasowego z tlenku węgla i potasu w wysokiej temperaturze $6CO + 6K = C_6(OK)_6$.

Można go także otrzymać przez redukcję t. zw. trójchinoilu, o którym niżej jest mowa. Krystalizuje się w szarych igłach, które na powietrzu zabarwiają aię na czerwonofioletowo.

V. Chlorowcowe i wodorotlenowe pochodne benzenochinonu mogą być także zaliczone do trój- lub wielosubstytuowanych pochodnych dwuhydrobenzenu.

Najłatwiej dostępnym jest t. zw. *chloranil*, przedstawiający mieszaninę trój- i cztero-chlorochinonu:



Chloranil powstaje przy działaniu chloru na rozmaite pochodne benzenu, jak anilinę, fenol, izatynę i t. d. W celu rozdzielenia powyższych produktów przemienia się naprzód chloranil w odpowiednie wodorotlenowe związki przez redukcję i ługuje wodą; czterochlorohydrochinon jest w niej nierozpuszczalny. Ponowne utlenienie w ten sposób wyosobnionych ciał prowadzi do odpowiednich chinonów.

Oprócz dwu powyższych ciał poznano także bromobenzenochinony o jednym, dwu, trzech lub czterech atomach bromu w cząsteczce.

Z pośród hydroksychinonów najlepiej poznano t. zw. kwasy *chloranilowy* i *bromanilowy*, powstające w postaci związków potasowcowych przez działanie wodzianu potasowego na czterochloro- lub czterobromo-benzenochinon. Skład ich odpowiada wzorom:

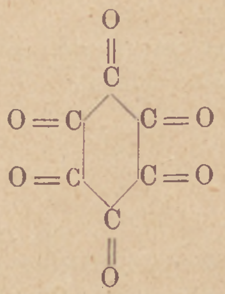
$$C_6Cl_2(OH)_2O_2 \text{ względnie } CBr_2(OH)_2O_2.$$

Są to ciała krystaliczne ciemnoczerwone.

Związkiem w zasadzie podobnym do tamtych jest kwas *nitranilowy* $C_6(NO_2)_2(OH)_2O_2$, wytwarzający się z chinonu pod wpływem kwasu azotawego. Naprzód wytwarza się przytem kwas ni-

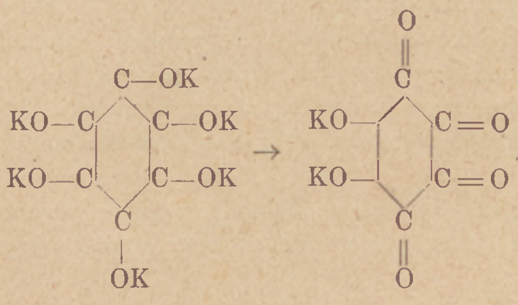
tranilowo-chinonowy, który pod wpływem wodzianu potasowego rozszczepia się na chinon i kwas nitranilowy.

Polichinoidowemi ciałami nazywamy związki, zawierające dwie lub trzy pary grup chinoidowych. Przedstawicielem tej grupy interesujących ciał jest *trójchinoil* albo sześcioketosześciometylen o budowie $C_6O_6 + 8H_2O$:

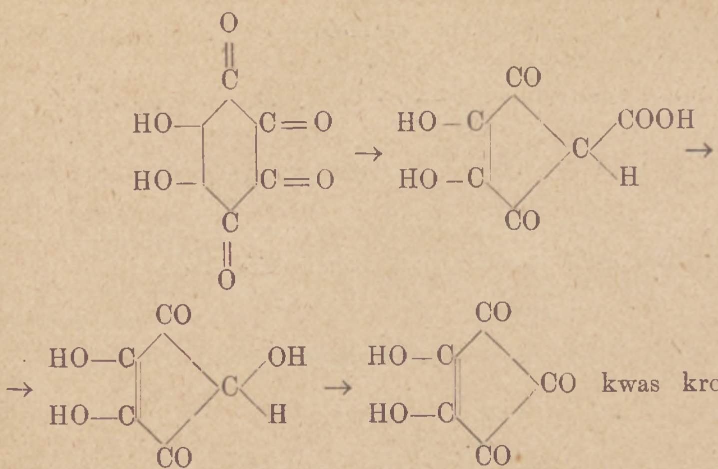


powstający przy utlenianiu *dwuhydroksydwuchinoilu*, zwanego także kwasem rodizonowym.

Kwas rodizonowy powstąje w postaci soli potasowej z połączenia potasowego sześciohydroksybenzenu pod wpływem alkoholu

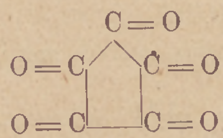


Sól potasowa kwasu rodizonowego krystalizuje się w postaci ciemnobłękitnych igieł, które w wodzie rozpuszczają się z barwą żółtą. Na szczególną uwagę zasługuje łatwość, z jaką kwas rodizonowy przeobraża się w pochodne układu karbocyklowego o pięciu atomach węgla. Przemianę tę, uskuteczniającą się przez wodzian potasowy, oddają przypuszczalnie następujące schematy:



kwas krokonowy.

Ostateczny produkt tej reakcji, *kwas krokonowy*, krystalizuje się w żółtych blaszkach i daje sól $C_5O_5K_2 + 3H_2O$ barwy żółtopomarańczowej. Pod wpływem środków utleniających kwas krokonowy przemienia się w *leukonowy* $C_5O_5 + 4H_2O$, który jest przypuszczalnie pięcioketo-pięciometylenem:

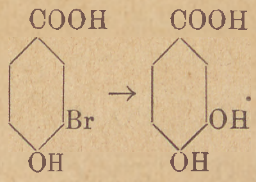


VI. Dwu- i wielohydroksylowe kwasy.

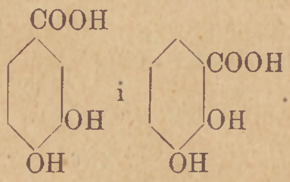
Kwasy dwuhydroksylowe otrzymuje się stosunkowo łatwo zapomocą metod analogicznych jak jednohydroksylowe. Wprowadzenie układu karbonowego do cząsteczki dwuhydroksybenzenu udaje się już przy ogrzewaniu wodnych roztworów z węglanem amonowym lub potasowym w temperaturze 100°—130°. Niektóre dwuhydroksybenzoesowe kwasy, lub bliższe ich pochodne, otrzymano z więcej złożonych produktów roślinnych.

1. **Kwas protokatechowy** lub 3,4-dwuhydroksybenzoesowy znaleziono w owocach *Illicium religiosum.* Powstaje z niektórych żywic, jak benzoe, asa foetida lub myrrha przy stapianiu z wodzianem potasowym.

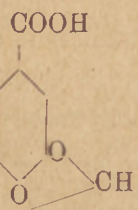
Sztucznie otrzymuje się ten kwas z bromo-p-hydroksybenzoesowego kwasu przy stapianiu z wodzianem potasowym:



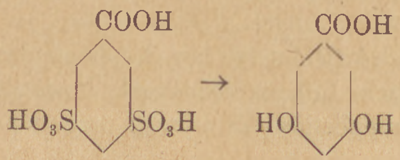
Przy ogrzewaniu pyrokatechiny z roztworem węglanu amonowego w temp. 140° powstają dwa izomeryczne kwasy:



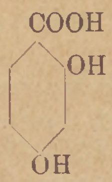
Kwas protokatechowy krystalizuje się w igiełkach żółtych, z punktem topliwości 199° i rozkłada się przytem na bezwodnik węglowy i pyrokatechinę, Z pośród eterów tego kwasu przytaczamy: kwas *wanilinowy* $C_6H_3\begin{cases}OCH_3\\OH\\COOH\end{cases}$, kwas *weratrumowy* $C_6H_3\begin{cases}OCH_3\\OCH_3\\COOH\end{cases}$ i kwas *piperonilowy*, który jest eterem metylenowym:



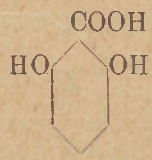
2. Kwasy rezorcynomonokarbonowe (rezorcylowe) znane są w trzech odmianach. Kwas α-rezorcylowy powstaje z m-dwusulfonobenzoesowego przy stapianiu z wodzianem potasowym:



Kwasy β- i γ- rezorcylowy wytwarzają się z rezorcyny przy ogrzewauiu z dwuwęglanem amonowym lub potasowym:



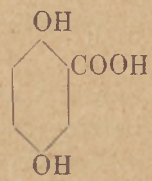
β-kwas



γ-kwas

Pod wpływem chlorku żelazowego β-kwas zabarwia się na czerwono, γ-kwas na fioletowo-błękitno, a α-kwas nie daje żadnego zabarwienia.

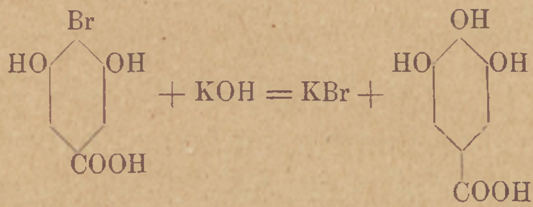
3. **Kwas hydrochinonokarbonowy** czyli gentyzynowy:



otrzymuje się z hydrochinonu, według zwykłej syntezy hydroksykarbonowych kwasów, a także z *gentyzyny* przy stapianiu z wodzianem sodowym.

Z pośród trójhydroksykarbonowych kwasów najważniejszym jest:

4. **Kwas galusowy.** Jest to ciało bardzo rozpowszechnione w państwie roślinnem. Fabrycznie otrzymuje się je z taniny przez gotowanie z rozcieńczonym kwasem solnym, a sztucznie przez ogrzewanie bromo-dwuhydroksybenzoesowego kwasu z wodzianem potasowym:

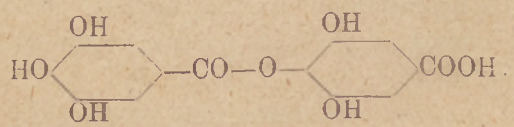


Kwas galusowy krystalizuje się w cienkich jedwabistych igiełkach, łatwo rozpuszczalnych we wrzącej wodzie, w eterze i alkoholu. Ma własności redukujące, z chlorkiem żelazowym daje osad błękitno-czarny. Alkaliczne roztwory wchłaniają tlen i zabarwiają

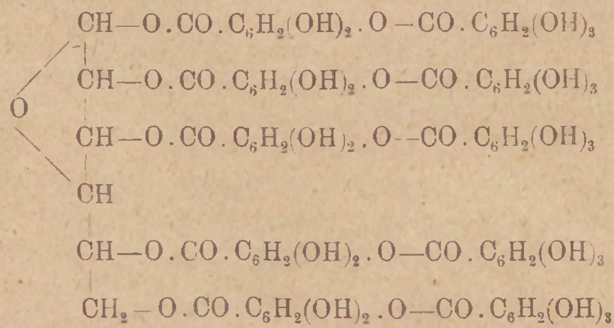
się na brunatno. Poddany ogrzewaniu rozkłada się na bezwodnik węglowy i pyrogalol.

W bliskim stosunku do kwasu galusowego stoją *kwasy garbnikowe,* ciała w roślinnych organizmach bardzo rozpowszechnione, posiadające smak ściągający. Wodne ich roztwory dają z solami żelazowemi zabarwienia ciemno-błękitne lub zielone (atramenty). Ze skórami zwierzęcemi reagują w sposób charakterystyczny, powodując ich garbowanie. Budowa kwasów garbnikowych nie jest jeszcze wyjaśniona należycie. Niektóre są glikozydami i dają przy gotowaniu z kwasami kwas galusowy i cukier gronowy. Inne dają w tych warunkach obok kwasu galusowego floroglicynę. Nie jest rzeczą wykluczoną, że niektóre kwasy garbnikowe są bezwodnikami kwasu galusowego.

5. **Tanina,** znajdująca się w t. zw. orzeszkach galusowych, tworach patologicznych, wytwarzanych przez ukłucia pewnych owadów na liściach dębu, jest według badań E. Fischera glikozydem kwasu dwugalusowego budowy:



W taninie grupa karbonowa powyższego kwasu esteryfikuje pięć grup wodorotlenowych glikozy:

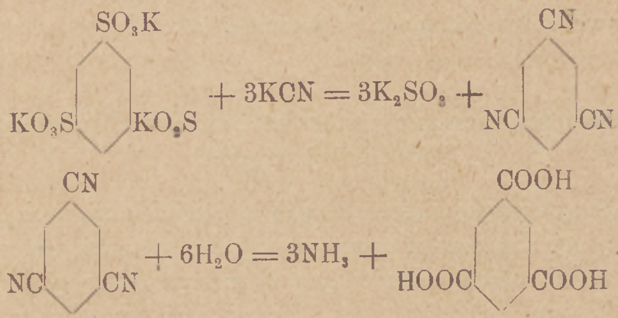


Tanina jest ciałem bezkształtnem, białem, łatwo rozpuszczalnem w wodzie, mało w alkoholu i nierozpuszczalnem w eterze. Wodny roztwór taniny zabarwia się pod wpływem chlorku żelazowego ciemnobłękitno i skręca płaszczyznę polaryzowanego światła w prawo.

VII. Kwasy trój- i wielokarbonowe benzenu

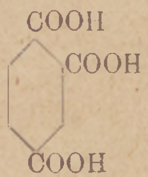
znane są we wszystkich trzech izomerycznych odmianach, przewidzianych przez teorję.

1. Kwas trójmezynowy, czyli 1, 3, 5-benzenotrójkarbonowy. Otrzymuje się przez utlenienie mezytylenu albo z kwasu benzenotrójsulfonowego. Ten ostatni ogrzewa się z cyjankiem potasowym, a wytworzony trójcyjanobenzen następnie zmydla działaniem kwasów mineralnych:



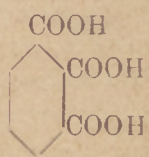
Oprócz powyższego symetrycznego kwasu poznano:

2. Kwas trójmellitowy



i

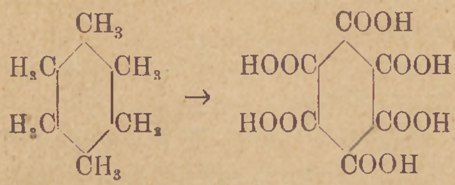
3. Kwas hemimellitowy



Z pośród wielokarbonowych kwasów benzenu najważniejszym jest:

4. Kwas mellitowy, czyli sześciokarboksybenzen. Otrzymano go przy utlenianiu t. zw. kamieni miodowych, minerału znajdowanegu w pokładach węgla kamiennego. Małe ilości tego kwasu otrzymuje się także przy ogrzewaniu węgla drzewnego lub grafitu z kwa-

sem azotowym dymiącym. Sztucznie powstaje kwas mellitowy przy utlenianiu sześciometylobenzenu:

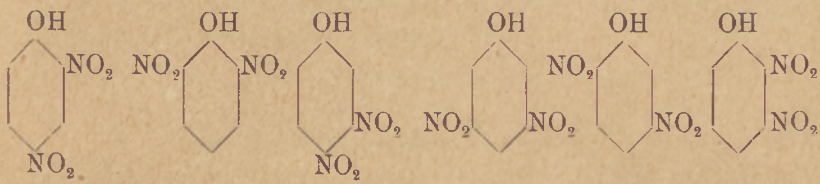


Kwas mellitowy krystalizuje się w jedwabistych delikatnych igłach, łatwo rozpuszczalnych w wodzie i alkoholu.

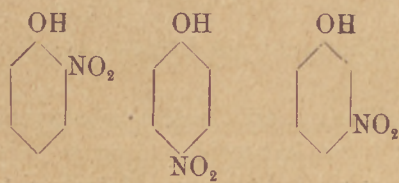
VIII. Wielosubstytuowane pochodne benzenu z substytuentami od siebie różnemi.

Wobec ogromnej ilości znanych trój- i wielokrotnych produktów substytucji benzenu musimy się wyrzec systematycznego opisu wszystkich. W rozdziale niniejszym zwrócimy uwagę tylko na niektóre ciekawsze połączenia tego rodzaju i na sposoby oznaczania ich budowy.

1. Dwunitrofenole powinny istnieć w następujących odmianach, teoretycznie przewidzianych:



Pierwsze dwa otrzymuje się albo przez nitrację fenolu, albo też przez dalszą nitrację jednonitrofenolów, powstających z fenolów pod wpływem rozcieńczonego kwasu azotowego. Dla wytworzonych jednonitrofenolów mogłyby wchodzić w grę następujące trzy wzory:



lecz wykażemy, że ostatni odpowiada związkowi, którego własności

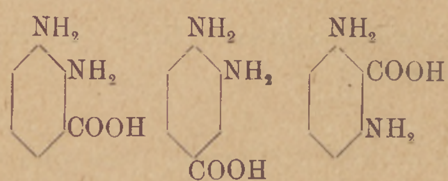
różnią się od własności nitrofenolów, otrzymanych bezpośrednio z fenolów.

Taki nitrofenol powstaje w warunkach następujących. Benzen poddaje się działaniu stężonego kwasu azotowego; wytworzony dwunitrobenzen poddaje się alkalicznej redukcji, przyczem jedna grupa nitrowa przemienia się w aminową. Tę ostatnią można podstawić przez grupę hydroksylową za pośrednictwem znanej reakcji dwuazonowej. Mamy zatem następujący szereg przemian:

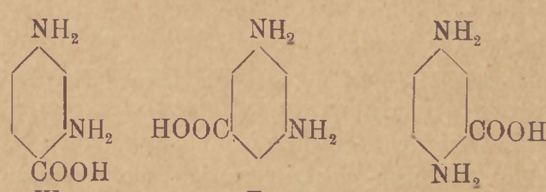
$$C_6H_4\begin{cases}NO_2\\NO_2\end{cases} \rightarrow C_6H_4\begin{cases}NO_2\\NH_2\end{cases} \rightarrow C_6H_4\begin{cases}NO_2\\OH\end{cases}.$$

Grupy NO_2 i OH zajmować będą to samo położenie jak pierwotne dwie nitrowe grupy dwunitrobenzenu. Te zaś zajmują miejsce meta, co udowadniają fakty następujące.

Istnieje sześć dwuaminobenzoesowych kwasów, zgodnie z teorją Kekulégo, którym odpowiadać mogą następujące schematy konstytucyjne:



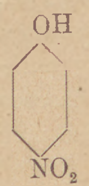
I. II. III.



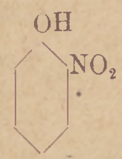
IV. V. VI.

Ciała te można uwolnić od grup karbonowych i otrzymać dwuaminobenzeny, których konstytucję określi reguła, poniekąd odwrócona, służąca do wyznaczania budowy dwusubstytuowanych pochodnych benzenu. To znaczy: ten z trzech dwuaminobenzenów, który powstać może z dwu różnych dwuaminokwasów, będzie związkiem orto, ten, który powstaje z trzech różnych kwasów będzie związkiem meta, wreszcie powstający tylko z jednego dwuaminokwasu będzie odmianą para. Porównanie dwuaminoben-

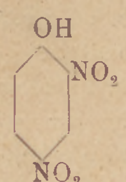
zenu, któremu powyższe badanie nadało strukturę meta, z produktem intensywnej redukcji dwunitrobenzenu, powstającego przy bezpośredniej nitracji benzenu (patrz wyżej) przekonało, że oba ciała są identyczne, że więc w mowie będący dwunitrobenzen jest meta-dwusubstytuowaną pochodną benzenu, a zatem wytworzony z niego nitrofenol także należy do tego szeregu. Wobec tego dochodzimy do wniosku, że skoro nitrofenole otrzymane z fenolu, nie są identyczne z nitrofenolem powstającym z m-dwunitrobenzenu, więc muszą być związkami orto lub para. Ażeby rozstrzygnąć, który z nich jest orto- a który para-związkiem, uwzględnimy, że topiący się w temp. 144^0 daje przy utlenianiu benzenochinon, wytwarzający się także z p-dwuaminobenzenu, a zatem musi także mieć budowę para:



Drugi nitrofenol z punktem topliwości 45^0 może być wobec tego tylko odmianą orto:

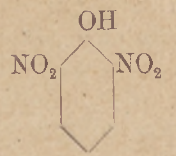


Po określeniu w ten sposób budowy trzech jedno-nitrofenolów możemy łatwo rozstrzygnąć konstytucję dwunitrofenolów, otrzymanych przez dalsze nitrowanie orto- i para-nitrofenolów. Jeden z nich otrzymuje się zarówno z orto- jak z paranitrofenolu i musi zatem posiadać grupy nitrowe w tem samem położeniu jak tamte dwa, czyli:

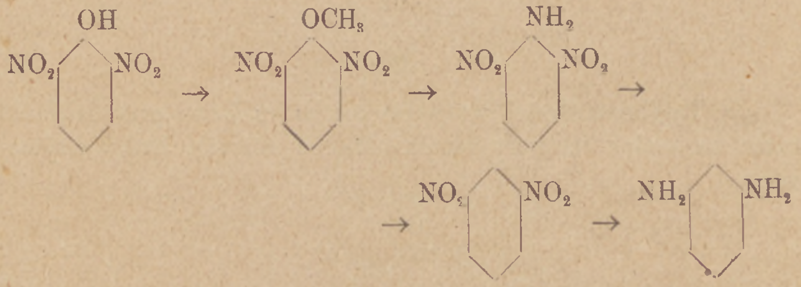


Drugi natomiast dwunitrofenol, który powstaje z o-nitrofenolu,

lecz nie tworzy się z paranitrofenolu, mógłby między innemi odpowiadać wzorowi:



Za tym wzorem istotnie przemawia fakt, że jeżeli eter jego metylowy ogrzewać będziemy z amonjakiem, a w wytworzonej dwunitroanilinie podstawimy grupę aminową przez wodór za pośrednictwem reakcji dwuazonowej, wówczas otrzymamy dwunitrobenzen, wytwarzający przy redukcji m-dwuaminobenzen:

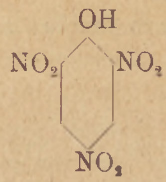


2. **Kwas pikrynowy** jest trójnitrofenolem, powstającym przy działaniu mieszaniny kwasów azotowego i siarkowego na fenol. Krystalizuje się w wodzie i alkoholu w postaci żółtych blaszek posiadających smak gorzki. Roztwory kwasu pikrynowego zabarwiają wełnę na zielonkawo-żółto.

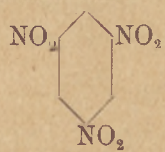
Kwas pikrynowy ma własność łączenia się z węglowodorami, jak benzen, naftalen, antracen, dając dobrze krystalizujące się związki. Pod wpływem pięciochlorku fosforu zachowuje się na podobieństwo związków hydroksylowych alifatycznych, dając trójnitrochlorobenzen, zwany chlorkiem pikrylowym.

Sole kwasu pikrynowego, jak: potasowa, sodowa, amonowa, wapniowa łatwo eksplodują.

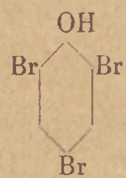
Budowę kwasu pikrynowego można wysnuć, opierając się na fakcie, że zarówno 1, 2, 4 jak 1, 2, 6-dwunitrofenole dają przy utlenieniu kwas pikrynowy. Grupy nitrowe muszą zatem zajmować w nim położenie symetryczne względem grupy hydroksylowej, a dwie z nich oprócz tego muszą z nią sąsiadować:



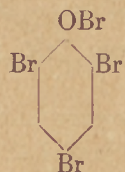
Znając budowę kwasu pikrynowego, możemy także łatwo kreślić strukturę trójnitrobenzenu, wytwarzanego przy intensywnej nitracji benzenu. Ów trójnitrobenzen daje przy utlenianiu kwas pikrynowy, grupy nitrowe muszą więc zajmować w nim pozycje symetryczne:



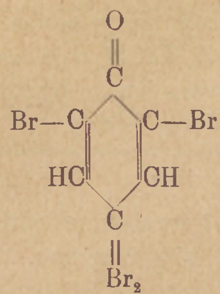
3. **Trójbromofenol** wytwarza się nader łatwo przy działaniu bromu na wodne roztwory fenolu. Ma on również budowę symetryczną:



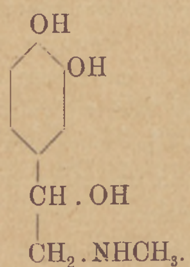
Reakcja pomiędzy fenolem i bromem zachodzi tak łatwo, że bywa stosowana do wykrywania fenolu. Trójbromofenol jest ciałem białem, bardzo trudno rozpuszczalnem w wodzie, z punktem topliwości 92^0. Pod wpływem nadmiaru bromu przeobraża się w ciało o jeden atom bromu bogatsze. Jedni uważają ten związek za trójbromofenolobrom budowy:



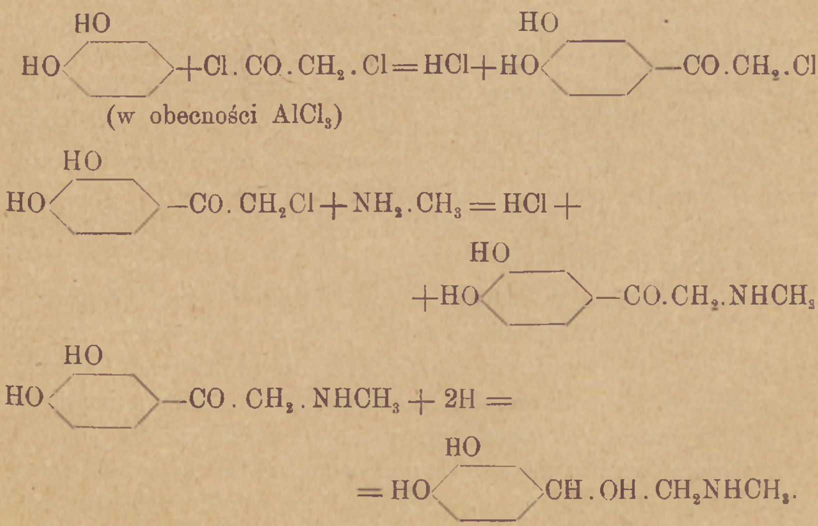
inni za p-keto-dwuhydro-czterobromobenzen:



4. Adrenalina. Do trójsubstytuowanych pochodnych benzenu z substytuentami niejednakowemi można też zaliczyć składnik nadnercza, adrenalinę, t. zw. hormon, powiększający ciśnienie krwi. Jest to pochodna pyrokatechiny budowy:



Syntetycznie można adrenalinę otrzymać zapomocą następujących reakcyj:



Adrenalina krystalizuje się w postaci płytek rombowych, rozpuszczalnych w wodzie. Z $FeCl_3$ daje zabarwienie szmaragdowozielone, które pod wpływem jonów wodorotlenowych zamienia się na purpurowe. (Odczyn Vulpiana).

IX. Reguły substytucji i wzajemne oddziaływanie substytuentów benzenu.

Niejednokrotnie zwracano uwagę na okoliczność, że z pośród izomerów przez teorję Kekulégo przewidzianych, wytwarzają się w reakcjach zazwyczaj tylko niektóre, a inne nie wytwarzają się wcale, albo w nader małych ilościach. Należy więc wnosić, że substytuenty istniejące już w cząsteczce benzenu mogą wywierać wpływ na substytuenty przybywające, kierując niejako dalszym procesem substytucji i wskazując im w cząsteczce miejsce, które mają zająć. Chlorobenzen przeobraża się pod wpływem chloru przeważnie w p-dwuchlorobenzen, jednocześnie wytwarza się jednak także nieco o-dwuchlorobenzenu, odmiana zaś meta wytwarza się tylko w minimalnych ilościach. Atom chloru, tkwiący w układzie benzenowym, skierowywa więc drugi wstępujący atom chloru głównie w pozycję para, mniej w orto. Podobny wpływ mają atomy innych chlorowców. Inaczej rzecz się ma z grupą nitrową lub siarkową. Nitrobenzen daje przy dalszej nitracji przeważnie metadwunitrobenzen, a benzenosulfonowy kwas przeważnie m-dwusulfonowy kwas. Wogóle zauważono, że pomiędzy tworzeniem się orto- i para-związków z jednej strony, a meta z drugiej, istnieje jak gdyby antagonizm; w danej reakcji przeważają albo odmiany obie pierwsze, albo trzecia. Niżej podana tabelka informuje o tych wpływach substytuentów w sposób więcej wyczerpujący: (p. str. 331)

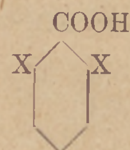
Izomery wytwarzane w ilościach mniejszych oznaczono liczbami ujętemi w klamry.

Zaznaczyć zresztą należy, że na stosunkowe ilości wytwarzanych izomerów ma wpływ nie tylko charakter pierwszego substytuenta, ale także temperatura i niektóre inne fizyczne warunki. Przypominamy, że substytucja atomów wodoru toluenu przez chlor odbywa się inaczej w świetle niż w nieobecności światła.

Oprócz wpływania substytuentów na siebie w wyżej zaznaczonym kierunku należy się jeszcze liczyć z wpływem wywiera-

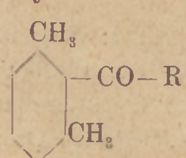
Substytuent znajduje się obok węgla 1	Drugi substytuent zajmuje pozycję				
	Cl	Br	J	SO_3H	NO_2
Cl	4(2)	4 (2)	4	4	4 (2)
Br	—	4 (2)	—	4	4 (2)
J	—	—	—	—	4 (2)
OH	4(2)	4 (2)	4 (2)	4 (2)	4 (2)
SO_3H	—	3	—	3 (4)	3 (2) (4)
NO_2	3	—	—	3 (2) (4)	3 (2) (4)
NH_2	4	4	4	4	4 (2)
CH_3	4(2)	4 (2)	—	4 (2)	4 (2)
CO_2H	3	3	3	3 (4)	3 (2) (4)
CN	—	4	—	—	3

nym przez jeden substytuent na reakcje drugiego. Wpływy tego rodzaju zauważono szczególniej przy esteryfikacji niektórych kwasów. Stwierdzono, że kwasy, zawierające grupę karbonową w ortopozycji do dwu innych substytuentów:

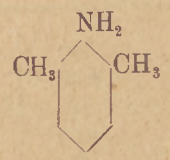


nie ulegają esteryfikacji pod wpływem alkoholu i chlorowodoru. Można jednak otrzymać odpowiednie estry inną metodą, mianowicie przez działanie jodków alkilowych na sole srebrowe tych kwasów. Estry te odznaczają się wówczas nadzwyczajną trwałością, niełatwo ulegają zmydleniu. Substytuenty zatem X, znajdujące się z obu stron grupy karbonowej, utrudniają wymianę wodoru przez alkil, ale, gdy przecież alkil zostanie do cząsteczki włączony, chronią go przed atakami ciał obcych.

Podobne stosunki zauważono jeszcze w innych kategorjach ciał. Ketony ogólnej budowy:

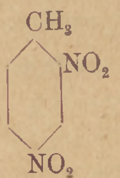


gdzie R oznacza alkil, nie dają oksymów, to znaczy, że obecność dwu grup metylowych w sąsiedztwie grupy karbonilowej nie dopuszcza niejako cząsteczki hydroksylaminu do reakcji z tlenem. Aminodwumetylobenzen



nie ulega przemianie w drugorzędną zasadę pod wpływem jodku alkilu, czyli że obecność grup metylowych z obu stron grupy aminowej nie dopuszcza do podstawienia atomów wodoru grupy NH_2 przez rodniki alkilowe.

Trzeba jednak zaznaczyć, że nie zawsze jest potrzebną obecność dwóch ortosubstytuentów, aby pewne reakcje utrudnić lub uniemożliwić. Nie tylko atomy wodoru grupy metylowej o-o-dwunirotoluenu nie mogą ulec podstawieniu przez atomy chloru; podobnie opornie zachowuje się grupa metylowa 1, 2, 4 dwunitrotoluenu:



X. Pochodne benzenu z łańcuchami bocznemi złożonemi.

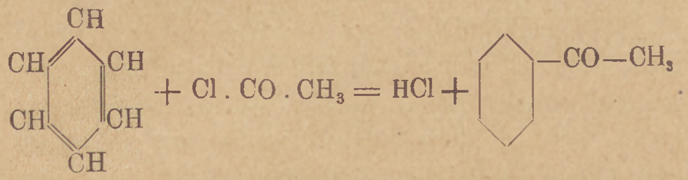
W rozdziale niniejszym omówimy szereg ciał, których przedstawicieli poznaliśmy już wprawdzie w poprzednich rozdziałach, którym jednak ze względów praktycznych musimy poświęcić rozdział specjalny. Mamy na myśli pochodne benzenu z więcej złożonemi łańcuchami bocznemi.

a. Aromatyczne ketony

mogą być podzielone na dwie grupy: mieszane aromatyczno-alifatyczne budowy: aryl—CO—alkil, i czysto aromatyczne: aryl—CO—aryl.

Pierwsze można uważać za produkty utleniania drugorzędnych alkoholów, n. p. $C_6H_5 . CH(OH) . CH_3 \rightarrow C_6H_5 . CO . CH_3$, t. j.

acetofenon, który jest produktem utlenienia metylo-fenilokarbinolu. Metoda otrzymywania tą drogą ketonów bywa często stosowana. Inna metoda polega na kombinowaniu aromatycznych węglowodorów z chlorkami kwasowemi w obecności chlorku glinowego:



Ketony powstają także przy destylacji mieszaniny soli wapniowych kwasu aromatycznego i tłuszczowego:

$$\begin{matrix} C_6H_5 . COO\frac{Ca}{2} \\ CH_3 . COO\frac{Ca}{2} \end{matrix} = CaCO_3 + C_6H_5 . CO . CH_3.$$

Szczególnie interesująca synteza polega na stosowaniu magnezoorganicznych połączeń: cyjanki aromatyczne dają mianowicie z jodkami alkilomagnezowemi produkty addycyjne, które rozkładając się pod wpływem kwasu solnego dają ketony:

$$C_6H_5 . C \equiv N + CH_3 . MgI = C_6H_5 . C \begin{matrix} \diagup CH_3 \\ \diagdown N . MgI \end{matrix} \rightarrow C_6H_5 . CO . CH_3.$$

Aromatyczne mieszane ketony są ciałami krystalicznemi lub płynami o przyjemnym zapachu. W wodzie się nie rozpuszczają. Pod wpływem czynników redukcyjnych dają drugorzędne alkohole; z hydroksylaminem wytwarzają ketoksymy:

$$C_6H_5 . CO . CH_3 \rightarrow C_6H_5 . \underset{\underset{N-OH}{\|}}{C}-CH_3$$

a z fenilohydrazynem — fenilohydrazony:

$$C_6H_5 . CO . CH_3 \rightarrow C_6H_5-\underset{\underset{N-NH . C_6H_5}{\|}}{C}-CH_3$$

1. Fenilometyloketon, acetofenon, zwany także *acetylobenzenem* krystalizuje się w dużych przeźroczystych płytkach. Posiada własności usypiające i dlatego w handlu nosi nazwę hypnonu. Topi

się w temp. 20°, wre w 202°. Pod wpływem środków redukujących daje metylo-fenilokarbinol:

$$C_6H_5 . CH . OH . CH_3,$$

a środki utleniające przemieniają go w kwas benzoesowy lub w kwas fenilooglioksylowy $C_6H_5 . CO . COOH$. Z kwasem pruskim acetofenon daje nitryl kwasu fenilomlecznego:

$$C_6H_5 . CO . CH_3 + HCN = C_6H_5 . C \begin{smallmatrix} \diagup OH \\ - CH_3 \\ \diagdown CN \end{smallmatrix}.$$

Pod wpływem kwasu siarkowego kondensuje się w sposób podobny jak aceton, dając symetryczny trojfenilobenzen.

Oksym acetofenonu ulega znamiennej przemianie międzycząsteczkowej pod wpływem kwasu siarkowego, powstaje mianowicie acetanilid (t. zw. przemiana B a m b e r g e r a):

$$\begin{matrix} C_6H_5-C-CH_3 \\ \| \\ HO-N \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} C_6H_5-NH \\ | \\ CO-CH_3 \end{matrix}$$

Podobnie zachowują się oksymy homologów acetofenonu.

Homologi acetofenonu mogą być dwojakie, zawierające grupy CO w związku z układem benzenowym i posiadające grupę CO wśród łańcucha bocznego alifatycznego. Pierwszym odpowiada ogólny wzór: $C_6H_5 . CO . C_nH_{2n+1}$, a drugim $C_6H_5 . C_nH_{2n} . CO . H_{2n+1}$. Z pośród pierwszych przytoczymy:

propiofenon $C_6H_5 . CO . CH_2 . CH_3$	punkt wrzenia 210°
butyrofenon $C_6H_5 . CO . CH_2 . CH_2 . CH_3$	„ „ 222°
laurobenzen $C_6H_5 . CO\ C_{11}H_{23}$	„ topliw. 47°
palmitylobenzen $C_6H_5 . CO . C_{15}H_{31}$	„ „ 59°
p-acetylotoluen $CH_3 . C_6H_4 . CO . CH_3$	punkt wrzenia 224°
1-acetylo-3,4-ksylen $(CH_3)_2 . C_6H_3\ CO . CH_3$	„ „ 246°
acetylomezytylen $(CH_3)_3 . C_6H_2 . CO . CH_3$	„ „ 235°

Ketony budowy $C_6H_5 . C_nH_{2n} . CO . C_nH_{2n+1}$ otrzymuje się najprościej przez ogrzewanie mieszaniny soli wapniowych kwasów $C_6H_5 . C_nH_{2n} . COOH$ i $C_nH_{2n+1} . COOH$:

benzylometyloketon albo fenilo-aceton $C_6H_5 . CH_2 . CO . CH_3$	punkt topl. 27°	punkt wrzenia 215°
benzyloetyloketon $C_5H_5 . CH_2 . CO . CH_2 . CH_3$		„ „ 226°
benzyloaceton $C_6H_5 . CH_2 . CO . CH_3$		„ „ 235°

We wszystkich powyższych ketonach wodory rdzenia aromatycznego mogą oczywiście ulegać dalszej substytucji przez chlorowce, grupy nitrowe, aminowe i t. d. Aminoketony znalazły zastosowanie w syntezie ciał chinolinowych.

2. Benzenofenon $C_6H_5 . CO . C_6H_5$ jest przedstawicielem ketonów, w których obie wolne wartościowości układu karbonilowego są nasycone przez rodniki aromatyczne. Można go także uważać za produkt substytucji jednego atomu wodoru układu benzenowego przez rodnik benzoilowy.

Ketony tego rodzaju otrzymuje się w sposób analogiczny, jak wyżej omówione ketony mieszane. Najczęściej stosuje się ogrzewanie soli wapniowych kwasów aromatycznych, albo działanie fosgenu na węglowodór aromatyczny w obecności chlorku glinowego:

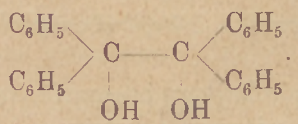
$$2C_6H_6 + COCl_2 = 2HCl + C_6H_5 . CO . C_6H_5.$$

Pod wpływem środków redukujących ketony typu aryl-CO-aryl dają albo alkohole drugorzędne t. zw. benz-hydrole, albo (przy redukcji intensywnej) węglowodory typu aryl . CH_2 . aryl czyli dwuarylometany, które omówimy szczegółowiej w jednym z następnych rozdziałów.

Benzenofenon znany jest w dwu modyfikacjach; trwała odmiana o punkcie topliwości 46° przeobraża się w nietrwałą (o punkcie topliwości 26°) przy gotowaniu albo pod wpływem powietrza. Przy stapianiu z wodzianem potasowym przeobraża się w kwas benzoesowy i benzen:

$$C_6H_5 . CO . C_6H_5 + KOH = C_6H_5COOK + C_6H_6.$$

Środki redukujące przemieniają benzenofenon w różne ciała, zależnie od warunków, w dwufenilometan $C_6H_5 . CH_2 . C_6H_5$, w benzhydrol $C_6H_5 . CH . OH . C_6H_5$, albo wreszcie benzpinakon czyli cztefenilogIikol etylenowy:



. Atom tlenu benzenofenonu może być podstawiony przez dwa atomy chloru lub bromu, przyczem powstają chlorek lub bromek benzenofenonu, zwane racjonalniej dwufenilodwuchloro- lub dwubromometanami. Związki te ogrzewane z uretanem dają iminobenzenofenon:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!CCl_2 + NH_2\,.\,COOC_2H_5 =$$

$$= \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!C\!:\!NH\,.\,HCl + CO_2 + C_2H_5Cl.$$

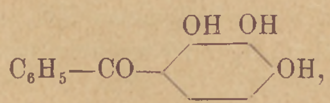
Z hydroksylaminem lub fenilohydrazynem benzenofenon reaguje w sposób charakterystyczny dla ketonów, dając oksym i fenilohydrazon. Wodory układów fenilowych mogą być oczywiście podstawione przez różne substytuenty. Najciekawsze z tych połączeń są aminobenzenofenony, powstające przy redukcji benzenonitrofenonów. Ortoaminobenzenofenon $\begin{matrix} NH_2{-}CH_2 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!CO$ ma zastosowanie w syntezach pewnych cyklowych połączeń, o których jeszcze będzie mowa, jak akrydonu, fluorenonu, indoksazonów i t. d.

Hydroksybenzenofenony zasługują na uwagę jako ciała stojące w bliskim stosunku do niektórych produktów roślinnych. Związki te otrzymuje się między innemi, kondensując kwasy aromatyczne. także hydroksykwasy z fenolami w obecności chlorku cynkowego lub tlenochlorku fosforowego, albo kondensując benzotrójchlorek z fenolami w obecności wodzianu potasowego.

Parahydroksybenzenofenon powstaje według równania:

$$C_6H_5\,.\,COOH + H\,.\,C_6H_4OH = H_2O + C_6H_5\,.\,CO\,.\,C_6H_4OH$$

Szczególnie ważne jest ciało, otrzymane przy kombinowaniu kwasu benzoesowego z pyrogalolem, w obecności środków odwadniających. Wytwarza się przytem *trójhydroksybenzenofenon* budowy



który pod nazwą barwnika *żółtego alizarynowego* ma zastosowanie w farbiarstwie.

Niektóre wielohydroksylowe benzenofenony wyosobniono z kory „koto“ i „para-koto“, mianowicie kotoin:

$$C_6H_5\,.\,CO{-}C_6H_2(OH)_2(OCH_3),$$

hydrokotoin:

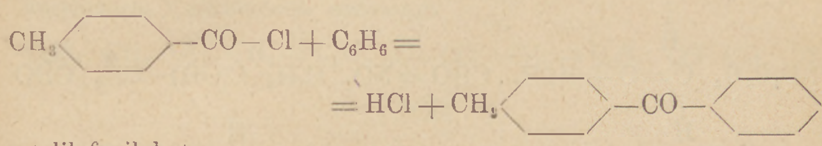
$$C_6H_5\,.\,CO\,.\,C_6H_2(OH)(OCH_3)_2,$$

metylohydrokotoin:

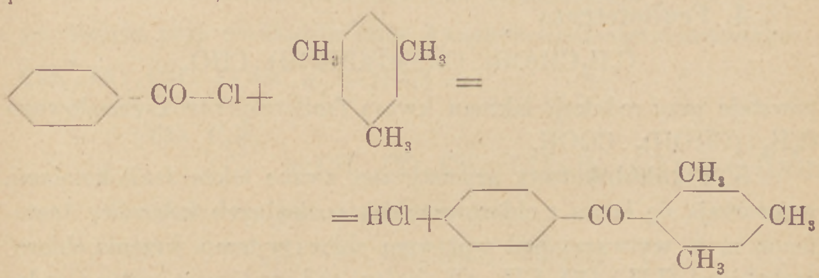
$$C_6H_5 . CO . C_6H_2(OCH_3)_3$$

i inne.

Co się tyczy homologów benzenofenonu, to otrzymuje się je najlepiej przez działanie chlorków kwasów aromatycznych na benzen lub jego homologi w obecności chlorku glinowego, n. p.:



p-tolilofeniloketon,



benzoilomezytylen i t. d.

Wreszcie należy zwrócić uwagę na fakt, że oksymy wielu niesymetrycznych aromatycznych ketonów istnieć mogą w dwu geometrycznie izomerycznych odmianach, n. p.

$$\begin{matrix} C_6H_5-C-C_6H_4.OH \\ \| \\ N-OH \end{matrix} \qquad \begin{matrix} C_6H_5-C-C_6H_4OH. \\ \| \\ HO-N \end{matrix}$$

b. Aromatyczne polialkohole i produkty utleniania

badane były stosunkowo mało.

1. Feniloglikol $C_6H_5 . CH . (OH) . CH_2(OH)$, zwany także alkoholem styrolenowym, wytwarza się z t. zw. dwubromku styrolu pod wpływem węglanu potasowego:

$$C_6H_5CH . Br . CH_2 . Br + 2HOH = 2HBr + C_6H_5CH . OH . CH_2 . OH.$$

2. Fenilobutylenoglikol $C_6H_5 . CH(OH)CH_2 . CH_2 . CH_2(OH)$, wytwarza się przy redukcji benzoilopropionowego aldehydu. Przedstawicielem trójwartościowych alkoholów jest:

3. Styceryna $C_6H_5CH(OH)CH(OH)CH_2(OH)$ wytwarzająca

się z alkoholu cynamonowego pod wpływem środków utleniających ($KMnO_4$).

Znane są także aromatyczne *alkoholoaldehydy* i *alkoholoketony*. Pierwsze wytwarzają się w warunkach analogicznych, jak alifatyczne aldole:

$$CH_3 . \underset{\displaystyle H}{\overset{}{C}} = O + HCH_2 . CHO = CH_3 . \underset{\displaystyle H}{C}(OH) . CH_2 . CHO$$

$$NO_2C_6H_4 . \underset{\displaystyle H}{C} = O + HCH_2 . CHO = NO_2 . C_6H_4 . \underset{\displaystyle H}{C}(OH) - CH_2 . CHO$$

4. Fenilotetroza

$$C_6H_5CH(OH) . CH(OH)CH(OH) . CHO,$$

powstaje przy redukcji laktonu kwasu fenilotrójhydroksymasłowego $C_6H_5 . (CHOH)_3 . COOH$.

5. Alkoholoketony aromatyczne, zwane także feniloketolami, wytwarzają się łatwo z chlorowcowych pochodnych ketonów. Acetofenon n. p. wytwarza pod wpływem chloru w temp. wrzenia chloroacetofenon $C_6H_5 . CO . CH_2 . Cl$, który pod wpływem octanu sodowego daje octan budowy:

$$C_6H_5 . CO . CH_2 . Cl + NaO . CO . CH_3 =$$
$$= NaCl + C_6H_5 . CO . CH_2 . OCOCH_3,$$

który wreszcie, zmydlając się tworzy alkohol acetofenonu czyli benzoilokarbinol:

$$C_6H_5 . CO . CH_2 . OCOCH_3 + NaOH =$$
$$= NaOCOCH_3 + C_6H_5 . CO \cdot CH_2 . OH.$$

6. Ketonoaldehydy szeregu α, to znaczy zawierające grupę aldehydową w bezpośredniem sąsiedztwie do grupy ketonowej, otrzymuje się zwykle drogą pośrednią. Aldehyd benzoilomrówkowy $C_6H_5 . CO . CHO + H_2O$ otrzymano z odpowiedniego oksymu t. zw. izonitrozoacetofenonu przez gotowanie z rozcieńczonym kwasem siarkowym:

$$C_6H_5 . CO . CH : NOH + HOH = NH_2OH + C_6H_5 . CO . CHO.$$

Izonitrozacetofenon zaś powstaje z acetofenonu pod wpływem azotynu amylowego i alkoholanu sodowego.

Ketonów szeregu β dotychczas nie poznano. Przykładem γ-ke-

tonów jest aldehyd benzoilopropionowy $C_6H_5 . CO . CH_2 . CH_2 . CHO$.

7. **Dwuketony** znane są także w rożnych odmianach. Dwuketonem szeregu α, w którym grupy karbonilowe sąsiadują bezpośrednio, jest acetylobenzoil $C_6H_5 . CO . CO . CH_3$; otrzymano go przy rozkładzie t. zw. izonitrozofeniloacetonu zapomocą kwasów. Izonitrozofeniloaceton zaś powstaje z feniloacetonu przez działanie azotynu amylowego i alkoholanu sodowego:

$$C_6H_5 . CH_2 . CO . CH_3 \rightarrow C_6H_5 . \underset{\underset{NOH}{\|}}{C} - CO - CH_3 \rightarrow C_6H_5 . CO . CO . CH_3.$$

Przedstawicielem β-ketonów jest *benzoiloaceton* powstający przy rozkładzie estru kwasu benzoiloacetylooctowego:

$$CH_3 . CO . \underset{CO . C_6H_5}{CH} - COOC_2H_5 + HOH = CH_3 . CO . CH_2 . COC_6H_5 + CO_2 + C_2H_5OH.$$

γ Dwuketonem jest *acetofenonoaceton*

$$C_6H_5 . CO . CH_2 . CH_2 . COCH_3.$$

Wytwarza się z estru kwasu acetofenonoacetylo-octowego przy zmydleniu:

$$C_6H_5 . CO . CH_2 . \underset{\underset{COCH_3}{|}}{CH} . COOC_2H_5 + HOH = C_6H_5 . CO . CH_2 \; CH_2 . CO . CH_3 + CO_2 + C_2H_5OH.$$

8. **Alkoholokwasy aromatyczne** mogą być uważane za produkty utleniania hydroksyaldehydów. Otrzymuje się je na zasadzie reakcyj następujących:

1) $$Ar-CO-COOH + 2H = Ar.CH . OH . COOH$$

2) $$Ar.C(OH(+ HCN = Ar.\underset{\underset{H}{|}}{C}\begin{cases} OH \\ CN \end{cases}$$

$$Ar.C\begin{cases} OH \\ CN \\ H \end{cases} + 2H_2O = NH_3 + Ar.C\begin{cases} OH \\ COOH \\ H \end{cases}$$

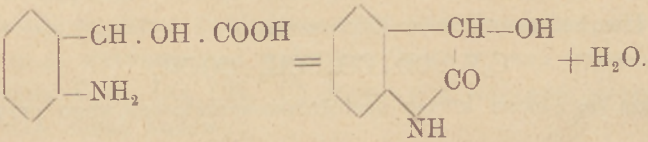
3) $$Ar.C_nH_{2n-1} . Cl.COOH + HOH = HCl + Ar.C_nH_{2n-1} . OH.COOH.$$

Najprostszym przedstawicielem tego rodzaju hydroksykwasów jest kwas *fenilogl'ikolowy* czyli *migdałowy* $C_6H_5 . CH . OH . COOH$.

Zgodnie z tym wzorem, który zawiera węgiel asymetryczny, kwas migdałowy istnieje w trzech odmianach. Kwas optycznie bierny, zwany paramigdałowym, otrzymuje się najłatwiej z aldehydu benzoesowego przez działanie kwasu cyjanowodorowego i zmydlenie utworzonego cyjanohydrynu. Na uwagę zasługuje fakt, że wykonywanie powyższej syntezy w obecności emulsyny prowadzi do tworzenia się, obok kwasu biernego, małej ilości lewoskrętnego.

Rozkład racemicznego kwasu migdałowego na oba antimery uskutecznia się zapomocą cząstkowej krystalizacji soli cynchoninowej. *Penicillium glaucum* zaszczepione do roztworn kwasu racemicznego zużywa tylko odmianę lewoskrętną.

Lewoskrętny kwas migdałowy otrzymuje się przy rozkładzie glikozydu amigdaliny zapomocą kwasu solnego dymiącego. Z pośród pochodnych na uwagę zasługuje kwas o-aminomigdałowy czyli *hydrindynowy*, który jest znany tylko w postaci wewnętrznego bezwodnika t. zw. dwuoksindolu:



Kwasy odróżniające się od migdałowych o jedną grupę CH_2 w składzie empirycznym, należące do szeregu hydroksykwasów aromatycznych, istnieć mogą w czterech różnych formach strukturalnych mianowicie:

COOH	COOH	COOH	COOH
C_6H_5—C—OH	H—C—OH	C_6H_5—C—H	CH
CH_3	CH_2—C_6H_5	CH_2.OH	C_6H_5—CH—.OH
kw. α-fenilomleczny	kw. β-fenilomleczny	kwas tropowy	kwas β-fenilo-hydrakrylowy

Kwas α-fenilomleczny czyli *atrolaktynowy* otrzymuje się przez zmydlenie produktu kondensacji acetofenonu i kwasu pruskiego:

$$C_6H_5 . CO . CH_3 + HCN = C_6H_5 . C \left\langle \begin{matrix} OH \\ CH_3 \\ CN \end{matrix} \right.$$

$$C_6H_5 . C \left\langle \begin{matrix} OH \\ CH_3 \\ CN \end{matrix} \right. + 2H_2O = NH_3 + C_6H_5 . C \left\langle \begin{matrix} OH \\ CH_3 \\ COOH \end{matrix} \right. .$$

Zawiera węgiel asymetryczny. Rozkładu formy racemicznej na optycznie czynne modyfikacje dotychczas nie urzeczywistniono.

Kwasy tropowe znane są w trzech odmianach. Kwas racemiczny otrzymano przy rozkładzie alkaloidów atropiny i hioscjaminy przy ogrzewaniu z wodą barową. Sztucznie otrzymano go z kwasu atropowego, pochodnej kwasu atrolaktynowego. Ten ostatni odszczepia pod wpływem stężonego kwasu solnego wodę, dając kwas nienasycony atropowy:

$$\begin{array}{c} COOH \\ | \\ C_6H_5—C—OH \\ | \\ CH_3 \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} COOH \\ | \\ C_6H_6—C \\ \| \\ CH_2 \end{array}$$

Kwas atropowy może przyłączyć cząsteczkę chlorowodoru, przeobrażając się w β-chlorohydratropowy, który wreszcie ogrzewany z węglanem potasowym daje kwas tropowy:

$$\begin{array}{c} COOH \\ | \\ C_6H_5—C \\ \| \\ CH_2 \end{array} + HCl = \begin{array}{c} COOH \\ | \\ C_6H_5—CH \\ | \\ CH_2 . Cl \end{array} ; + H_2O \rightarrow \begin{array}{c} COOH \\ | \\ C_6H_5 . CH \\ | \\ CH_2 . OH \end{array}$$

Optycznie czynne kwasy tropowe otrzymuje się zapomocą frakcjonowanej krystalizacji soli chininowej kw. racemicznego.

Kwas β-fenilomleczny lub *benzyloglikolowy*

$$C_6H_5 . CH_2 . CH(OH)COOH$$

otrzymano z odpowiedniego cyjanohydrynu, utworzonego z aldehydu fenilooctowego przy zmydleniu:

$$C_6H_5 . CH_2 . CHO + HCN = C_6H_5 . CH_2 . C \begin{array}{l} /OH \\ —CN \\ \backslash H \end{array}$$

$$C_6H_5 . CH_2 . C \begin{array}{l} /OH \\ —CN \\ \backslash H \end{array} \rightarrow C_6H_5 . CH_2 . CH . OH . COOH.$$

Kwas β-fenilohydrakrylowy czyli *fenilomleczny zwykły*

$$C_6H_5 . CH(OH)CH_2 . COOH$$

otrzymano z kwasu β-bromohydrocynamonowego przy ogrzewaniu z wodą:

$$C_6H_5 . CHBr . CH_2 . COOH + HOH =$$
$$= HBr + C_6H_5 . CH(OH) . CH_2 . COOH.$$

Przykłady powyższe informują dostatecznie o sposobie powstawania kwasów hydroksylowych aromatycznych. Są to ciała przeważnie dobrze się krystalizujące, w wodzie rozpuszczalne.

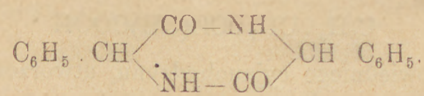
9. **Amino-kwasy fenilowe**, różniące się od poprzednio omówionych alkoholokwasów tem, że zawierają zamiast grupy hydroksylowej aminową, są ważne, gdyż wśród nich spotykamy produkty rozkładu ciał białkowych. Kwasy te wytwarzają się w sposób analogiczny, jak kwasy tłuszczowe tego rodzaju. Analogiem kwasu amino-octowego jest *feniloaminooctowy* $C_6H_5 . \underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}}—COOH$. Wytwarza się on z kwasu fenilobromooctowego przez działanie amonjaku

$$C_6H_5 . CH(Br)COOH + HNH_2 = HBr + C_6H_5 . CH(NH_2)COOH.$$

Przy użyciu zamiast amonjaku metylaminu lub aniliny otrzymuje się pochodne kwasu feniloaminooctowego, w którym atomy wodoru grupy aminowej podstawione są przez metyl lub fenil, n. p.:

$$C_6H_5 . CHBr . COOH + NH_2 . C_6H_5 =$$
$$= HCl + C_6H_5 . CH(NHC_6H_5)COOH.$$

Na uwagę zasługuje cyklowy bezwodnik kwasu feniloaminooctowego:



Kwasu feniloaminooctowego nie zdołano dotychczas rozłożyć na optycznie czynne antimery, pomimo iż w cząsteczce jego znajduje się atom węgla asymetrycznego.

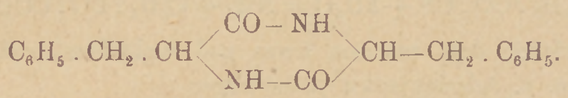
Wyższym homologiem poprzedniego jest *feniloalanina* czyli *kwas β-fenilo-α-aminopropionowy*, którego obecność stwierdzono w kiełkach żółtego łubinu i wśród produktów rozkładu hydrolitycznego ciał białkowych, jak sernika, kleju i t. d. Naturalny kwas feniloaminopropionowy skręca płaszczyznę polaryzowanego światła w prawo. Racemiczną odmianę otrzymuje się sztucznie, między innemi działaniem amonjaku na nitryl kwasu β-fenilomlecznego:

$$C_6H_5 . CH_2 . CHO + HCN = C_6H_5CH_2CH(OH) . CN$$

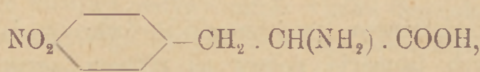
$$C_6H_5 . CH_2 . CH(OH)CN + HNH_2 =$$
$$= H_2O + C_6H_5 . CH_2 . CH(NH_2)CN$$

$$C_6H_5 , CH_2 . CH(NH_2)CN + 2H_2O =$$
$$= NH_3 + C_6H_5CH_2CH(NH_2) . COOH.$$

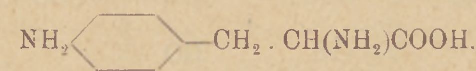
Przy szybkiem ogrzewaniu feniloalanina traci wodę, przyczem dwie cząsteczki łączą się z sobą, dając cyklowy bezwodnik:



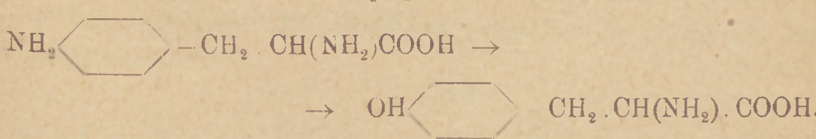
Kwas azotowy daje p-nitrofeniloalaninę:



która pod wpływem środków redukujących przeobraża się w p-amino-feniloalaninę:



Tyrozyna czyli *p-hydroksyfeniloalanina* jest ważnym produktem rozkładowym ciał białkowych. Skręca płaszczyznę polaryzowanego światła w lewo, $[\alpha]_D = -8{\cdot}54^0$. Sztucznie otrzymano tyrozynę z para-aminofeniloalaniny przez działanie kwasu azotawego:



Tyrozyna krystalizuje się we wrzącej wodzie w postaci delikatnych białych igiełek, trudno rozpuszczalnych w alkoholu, nierozpuszczalnych w eterze. Bardzo wrażliwą próbę na tyrozynę wykonywa się w sposób następujący. Wodny roztwór ogrzewa się z azotanem srebrowym, przyczem, w razie obecności tyrozyny, wytwarza się żółty osad, który po dodaniu małej ilości dymiącego kwasu azotowego i dalszem ogrzewaniu płynu zabarwia się na ciemno czerwono.

c) Kwasy ketonowe aromatyczne.

a) α-Kwasy ogólnej budowy aryl—CO . COOH otrzymuje się zapomocą kilku metod, z pośród których najprostsza polega na utlenianiu hydroksykwasów lub ketonoalkoholów. Oprócz tego można je

łatwo otrzymać przez zmydlenie cyjanków rodników kwasów aromatycznych lub aromatyczno-tłuszczowych.

1. **Kwas benzoilomrówkowy** $C_6H_5 . CO . COOH$ otrzymano po raz pierwszy z cyjanku benzoilowego, otrzymanego przez działanie chlorku benzoilu na cyjanek srebrowy:

$$C_6H_5 . CO . Cl + AgCN = AgCl + C_6H_5 . CO . CN.$$
$$C_6H_5 . CO . CN + 2H_2O = NH_3 + C_6H_5 . CO . COOH.$$

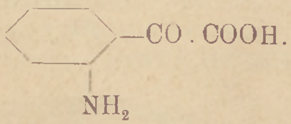
Acetofenon daje ten sam kwas pod wpływem środków utleniających, n. p. żelazicyjanku potasowego:

$$C_6H_5 . CO . CH_3 \rightarrow C_6H_5 . CO . COOH.$$

Z hydroksylaminem kwas benzoilomrówkowy daje dwa różne oksymy, których izomerja polega na różnem ugrupowaniu przestrzennem atomów w cząteczkach:

$$\begin{array}{ccc} C_6H_5\text{—}C\text{—}COOH & & C_6H_5\text{—}C\text{—}COOH \\ \| & \text{i} & \| \\ N\text{—}OH & & HO\text{—}N \end{array}$$

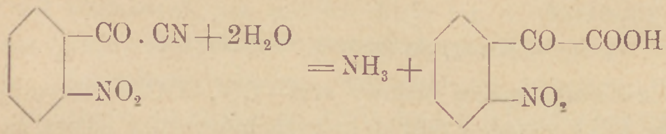
2. **Kwas izatynowy.** Szczególnie ciekawa jest aminowa pochodna powyższego kwasu, mianowicie *kwas izatynowy* czyli *o-aminobenzoilomrówkowy*



Synteza tego kwasu polega na następujących przemianach. Chlorek benzoilu poddaje się działaniu stężonego kwasu azotowego, który przemienia go w mieszaninę orto- i para-nitro-chlorków benzoilowych. Odmianę orto kondensuje się z cyjankiem srebrowym:

$$(NO_2)C_6H_4 . CO . Cl + AgCN = AgCl + (NO_2)C_6H_4 . CO . CN.$$

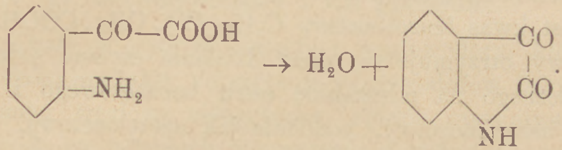
Otrzymany cyjanek o-nitrobenzoilu zmydla się i otrzymuje kwas o-nitrobenzoilomrówkowy:



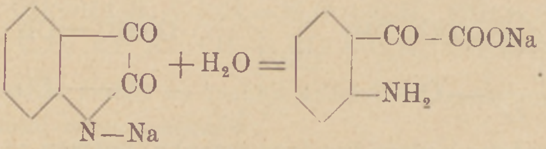
Powyższy kwas poddaje się wreszcie ostrożnie redukcji za-

pomocą siarczanu żelazawego w obecności wodzianu sodowego, przyczem grupa NO_2 przemienia się w NH_2.

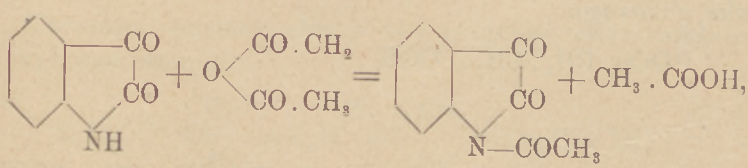
Kwas izatynowy jest ciałem białem, bardzo nietrwałem, które nader łatwo odszczepia cząsteczkę wody, dając t. zw. laktam — *izatynę*:



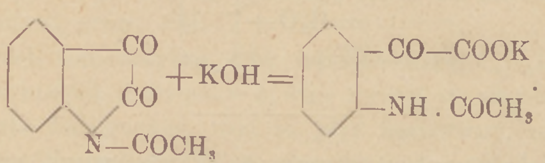
Wykrycie budowy izatyny miało wielką doniosłość dla sprawy budowy indyga, z którego izatyna powstaje przez działanie środków utleniających. Izatyna rozpuszcza się w alkaljach z barwą fioletowoczerwoną, która jednak niebawem, szczególnie przy ogrzewaniu, staje się żółtą skutkiem przemiany soli izatynowej w sól kwasu izatynowego:



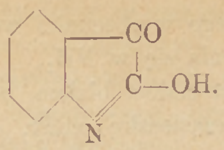
Pod wpływem bezwodnika octowego izatyna przeobraża się w acetyloizatynę:



która z alkaljami daje sole kwasu acetyloizatynowego:



Izatyna należy do ciał tautomerycznych, reaguje bowiem w myśl dwu wzorów: powyższego o-dwuketonowego i hydroksyketonowego:

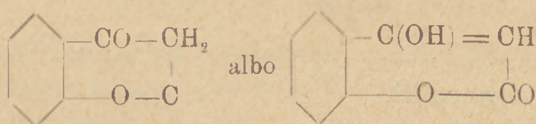


b) przedstawicielem β-ketonowych kwasów aromatyczno-alifatycznych jest kwas *benzoilooctowy* $C_6H_5 . CO . CH_2 . COOH$, którego ester etylowy otrzymuje się przez działanie etylanu sodowego lub sodu metalicznego na mieszaninę estru benzoesowego i octowego.

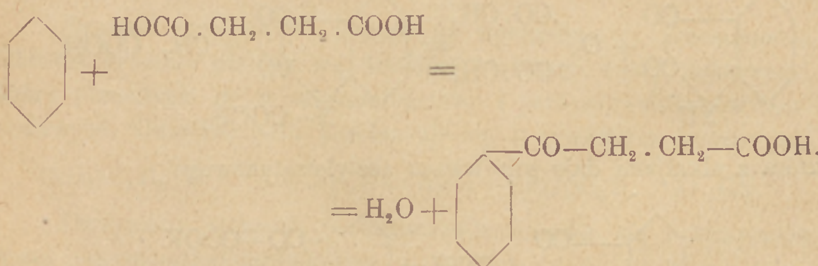
Ester benzoilooctowy, podobnie jak acetylooctowy, ma liczne zastosowania w syntezach układów cyklowych, jak pyrazolonów i uracylów

Wolny kwas rozkłada się w temp. topienia (103°) na bezwodnik węglowy i acetofenon; pod wpływem chlorku żelazowego zabarwia się na fioletowo-czerwono.

Z pośród pochodnych kwasu benzoilooctowego nadmieniamy lakton kwasu o-hydroksybenzoilooctowego, t. zw. *β-oksykumarynę*:



c) Przedstawicielem trzeciego gatunku (szeregu γ) dotychczas bliżej badanych ketokwasów jest kwas β-benzoilopropionowy, wytwarzający się z benzenu i bezwodnika bursztynowego w obecności chlorku glinowego:



Rozdziały powyższe pouczają, że chemja związków alifatyczno-aromatycznych wzoruje się naogół na regułach poznanych w chemji ciał tłuszczowych. Analogja obejmuje także jeszcze więcej złożone ciała, jak dwuzasadowe lub wielozasadowe kwasy i ich pochodne

ketonowe lub hydroksylowe; w liczbie tych ciał nie znajdujemy jednak ciekawszych, któreby posiadały czy to znaczenie teoretyczne, czy też przedstawiały produkty rozkładu związków fizjologicznie ważnych i dlatego je tutaj pomijamy.

XI. Olefinobenzeny i ich pochodne.

W rozdziale niniejszym omówimy węglowodory, które przedstawiają się jako produkty substytucji węglowodorów benzenu przez boczne łańcuchy węglowe nienasycone. Sposób otrzymywania tych ciał wzoruje się na metodach otrzymywania olefinów z pochodnych węglowodorów nasyconych, w szczególności z alkoholów. Ketony aromatyczno-alifatyczne poddaje się naprzód redukcji, drugorzędne wytworzone alkohole działaniu chlorowodoru, a chlorowcowe związki ogrzewaniu z pirydyną, przyczem następuje wydzielenie cząsteczki chlorowodoru:

$$C_6H_5 . CO . CH_3 + 2H = C_6H_5 . CH(OH) . CH_3$$
$$C_6H_5 . CH(OH)CH_3 + HCl = H_2O + C_6H_5 . CHCl . CH_3$$
$$C_6H_5 . CH . Cl . CH_3 = HCl + C_6H_5 . CH = CH_2$$

Inna metoda polega na reakcji alifatyczno-aromatycznych ketonów z jodkami magnezoalkilów:

$$C_6H_5 . CO . CH_3 + CH_3 . MgI = C_6H_5C \begin{cases} CH_3 \\ CH_3 \\ OMgI \end{cases}.$$

Utworzony produkt addycji obu związków ulega rozkładowi pod wpływem amonjaku:

$$C_6H_5 . C \begin{cases} CH_3 \\ CH_3 \\ OMgI \end{cases} = C_6H_5 . C \begin{cases} CH_2 \\ CH_3 \end{cases} + (MgO + IH).$$

W dalszym ciągu zwrócimy uwagę tylko na najważniejszych przedstawicieli tej grupy ciał.

1. **Styrol, feniloetylen** albo **winilobenzen** $C_6H_5CH = CH_2$ znajduje się w małych ilościach w żywicy zwanej storaksem, a także w smole węgla kamiennego. Jest to płyn bezbarwny, silnie załamujący światło, o przyjemnym zapachu, wrzący w temp. 144°. Styrol spontanicznie, a szczególnie prędko pod wpływem światła słonecznego, polimeryzuje się, dając węglowodór o budowie nieznanej, t. zw. metastyrol.

Styrol daje szereg reakcyj uwarunkowanych nienasyconym charakterem bocznego łańcucha. Przedewszystkiem więc daje reakcje addytywne; z chlorowcowodorami wytwarza α-chlorowcoetylobenzeny n. p.:

$$C_6H_5—CH = CH_2 + HCl = C_6H_5 . CH . Cl - CH_3.$$

Z chlorowcami α, β-dwuchlorowcoetylobenzeny n. p.:

$$C_6H_5—CH : CH_2 + Cl_2 = C_6H_5 . CHCl - CH_2Cl.$$

Te ostatnie związki ogrzewane z wodzianem potasowym tracą cząsteczkę chlorowcowodoru, przeobrażając się w α-pochodne chlorowcowe styrolu:

$$C_6H_5 . CHCl . CH_2 . Cl + KOH = H_2O + KCl + C_6H_5 . CCl = CH_2.$$

Pochodne typu $C_6H_5 . CH = CHX$ otrzymuje się ze związków $C_6H_5 . CH_2 . CHX_2$ przez działanie alkaljów; określa się je jako pochodne szeregu ω. Wreszcie dwusubstytuowane pochodne $C_6H_5 . CX = CHX$ otrzymuje się z chlorowcowych pochodnych acetofenonu $C_6H_5 . CO . CH_2 . Cl$ przez działanie PCl_5, PBr_5 i t. d.

$$C_6H_5CO . CH_2 . Cl + PCl_5 = C_6H_5 . CCl : CHCl + HCl + POCl_3.$$

Wprowadzenie grupy nitrowej na miejsce atomu wodoru układu bocznego styrolu także nie sprawia trudności. W tym celu kondensuje się aldehyd benzoesowy z nitrometanem w obecności etylanu sodowego:

$$C_6H_5 . C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow H\end{matrix} + CH_3 . NO_2 = C_6H_5C\begin{matrix}\nearrow OH \\ - CH_2 . NO_2 \\ \searrow H\end{matrix}.$$

Utworzony produkt łatwo traci wodę, dając ω *nitrostyrol*:

$$C_6H_5 . CH = CH . NO_2 + H_2O.$$

Nitrostyrol nie daje się łatwo przemienić pod wpływem środków redukujących w aminostyrol, otrzymuje się głównie feniloacetaldoksym:

$$C_6H_5 . CH_2 . CH = NOH,$$

a tylko bardzo nieznaczną ilość ω-aminostyrolu $C_6H_5CH = CHNH_2$. Grupa fenilowa styrolu może oczywiście również ulegać różnym przemianom. Znane są hydroksystyrole lub fenole olefinowe $HO . C_6H_4 . CH : CH_2$, nitrofeniloetylen $NO_2 . C_6H_4 . CH:CH_2$ i t. d.

Z pośród alkoholów i kwasów szeregu feniloolefinowego zwrócimy uwagę tylko na

2. Alkohol cynamonowy $C_6H_5 . CH = CH . CH_2 . OH$, znajdujący się w postaci estru w storaksie. Posiada zapach hiacyntowy. Pod wpływem środków utleniających daje

3. Kwas cynamonowy $C_6H_5 . CH = CH . COOH$, który jest stałym składnikiem różnych balsamów i storaksu. Sztucznie otrzymuje się kwas cynamonowy zapomocą syntezy odkrytej przez Perkina, mianowicie przez ogrzewanie aldehydu benzoesowego z octanem sodowym w obecności bezwodnika octowego. Ten ostatni odgrywa rolę czynnika dehydratyzującego:

$$C_6H_5 . C \begin{cases} H \\ O + H_2 . CH . COONa \end{cases} = H_2O + C_6H_5 . CH = CH . COOH.$$

Synteza powyższa może zresztą służyć także do otrzymywania innych, podobnych nienasyconych kwasów z produktów substytucji aldehydu benzoesowego i soli sodowych kwasów tłuszczowych, homologicznych z octowym.

Kwas cynamonowy istnieje w dwu geometrycznie-izomerycznych postaciach, podobnie jak liczne pochodne etylenu:

$$\begin{array}{c} C_6H_5-C-H \\ \| \\ H-C-COOH \end{array} \qquad \begin{array}{c} C_6H_5-C-H \\ \| \\ HOOC-C-H \end{array}$$

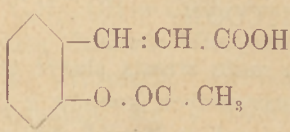
Jedna z tych odmian jest nietrwała i przeobraża się łatwo w zwykły kwas cynamonowy, którego konfigurację przedstawia prawdopodobnie wzór pierwszy. Odmiana nietrwała nosi nazwę kwasu allocynamonowego. W ostatnich czasach jest jeszcze mowa w literaturze naukowej o dalszych odmianach kwasu cynamonowego; zwłaszcza prace Erlenmeyera przemawiają za tem że istnieją dwa optycznie czynne kwasy cynamonowe. Ponieważ wzór stukturalny tego ciała nie zawiera węgla asymetrycznego, Elenmeyer podaje hipotezę która ma tę anormalność tłumaczyć, przyczem związki nienasycone oświetla w sposób od obecnie przyjmowanego odmienny. O ile spostrzeżenia tego badacza będą z biegiem czasu potwierdzone, zajdzie niewątpliwie potrzeba zreformowania naszych poglądów na niejeden problem chemji organicznej.

Kwas cynamonowy krystalizuje się w wodzie, w cienkich

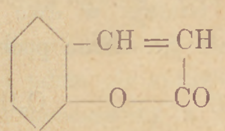
białych igiełkach, o punkcie topliwości 133°. Kwas allocynamonowy wykryto w liściach kakao; topi się on w 68°.

Z pośród pochodnych na uwagę zasługuje kwas *o-nitrocynamonowy* $NO_2 . C_6H_4 . CH : CH . COOH$ (który się tworzy obok odmiany para przy działaniu kwasu azotowego na kwas cynamonowy) i kwas kumarowy; kwas o-nitro-cynamonowy odgrywa pewną rolę w syntezie indygotyny.

Kwas *o-kumarowy* czyli *o-hydroksycynamonowy* znajduje się w niektórych roślinach w stanie wolnym, n. p. w *Melilotus officinalis*. Sztucznie otrzymuje się z kwasu o-aminocynamonowego przez działanie kwasu azotawego, albo zapomocą syntezy Perkina z aldehydu salicylowego. Chlorek acetylowy przemienia kwas o-kumarowy w acetylokumarowy:



który przy ogrzewaniu daje kumarynę:



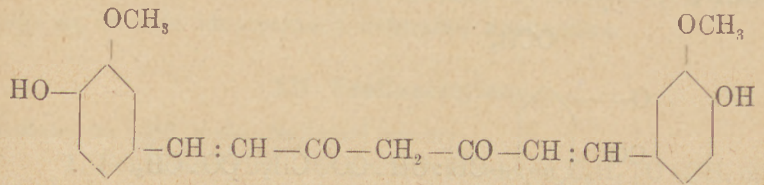
Kumarynę można więc uważać za bezwodnik wewnętrzny kwasu o-hydroksycynamonowego. Jest to ciało o przyjemnym zapachu znajdujące się w licznych roślinach (*Asperula odorata*, *Dipterix odorata*, *Melilotus officinalis*).

4. Kwas atropowy czyli α-feniloakrylowy $C_6H_5—C(=CH_2)—COOH$ zasługuje na uwagę jako produkt rozkładu tropowego kwasu, składnika atropiny i hioscjaminy. Kwas tropowy ogrzewany z kwasem solnym lub wodzianem potasowym traci cząsteczkę wody, dając kwas atropowy:

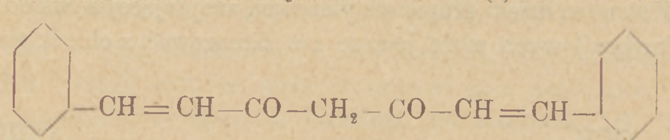
$$C_6H_5 . CH(COOH) - CH_2 . OH = H_2O + C_6H_5 . C(=CH_2)(COOH)$$

Kwas atropowy krystalizuje się w bezbarwnych igłach o punkcie topliwości 106° C.

5. Kurkumina. Do pochodnych benzenoolefinów można też zaliczyć barwnik otrzymany z *Curcuma tinctoria* odznaczający się tem, że barwi bawełnę bezpośrednio i daje z kwasem borowym charakterystyczne zabarwienie czerwone. Budowa tego ciała odpowiada według badań Kostaneckiego i Lampego następującego wzorowi:

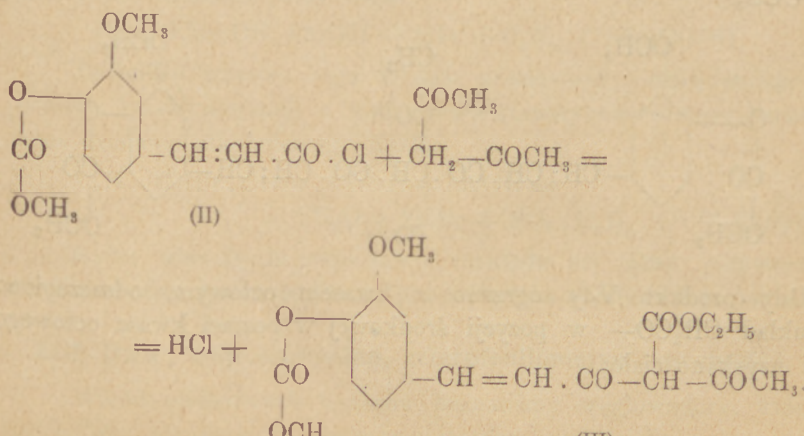


z czego wynika, że kurkuminę można uważać za dwumetoksy-dwuhydroksylową pochodną dwucynamoilometanu (I)



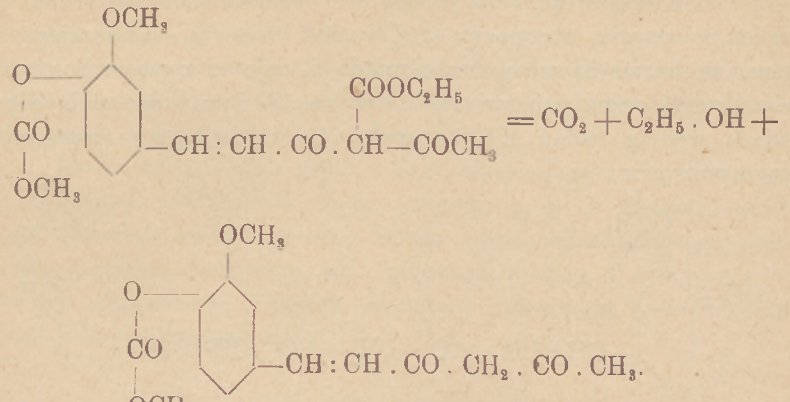
(I)

Pogląd ten, oparty na analitycznych badaniach wspomnianych autorów potwierdził następnie Lampe syntezą kurkuminy. Punktem wyjścia jest chlorek kwasu metoksy-karbometoksy cynamonowego: (II); który kondensuje się z estrem kwasu acetylo-octowego:



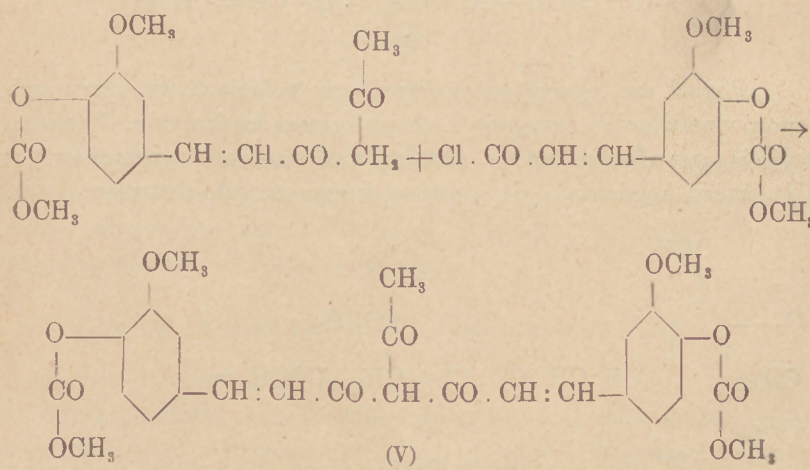
(II) (III)

Uzyskany produkt kondensacji (III) daje po zmydleniu podwójny keton (IV):



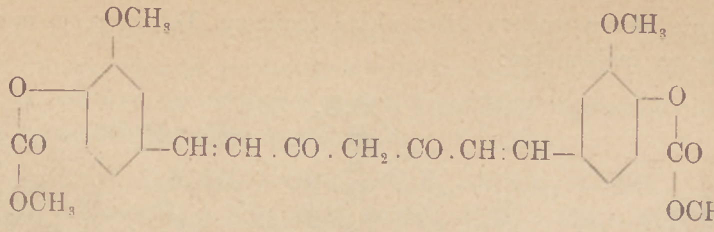
(IV)

Keton ten dzięki grupie metylenowej, znajdującej się wśród dwóch grup karbonilowych może jeszcze raz zareagować z chlorkiem kwasowym:



(V)

Gdy produkt V-ty ogrzano z kwasem octowym, odszczepiono układ CH_3CO— w pozycji środkowej w postaci kwasu octowego i uzyskano ciało:



które wreszcie po podstawieniu karbometoksylowych grup ($CO.OCH_3$) przez atomy wodoru działaniem środków hydrolitycznych przemieniło się w ciało identyczne z naturalną kurkuminą.

XII. Feniloacetyleny

badano na ogół mało. Najlepiej znamy

1. **Feniloacetylen** albo **acetenylobenzen** $C_6H_5.C \vdots CH$, otrzymany z α-bromostyrolu przy ogrzewaniu z alkoholowym roztworem KOH w 130° C:

$$C_6H_5.CBr:CH_2 + KOH = H_2O + KBr + C_6H_5.C \vdots CH.$$

Jest to płyn bezbarwny, o przyjemnym zapachu, który podobnie jak zwykły acetylen może wytwarzać sole metaliczne, podstawiając atom wodoru łańcucha bocznego. Sól srebrowa $C_6H_5.C \vdots CAg$ i miedziowa $(C_6H_5.C\ C)_2Cu$ mają zabarwienie jasno-żółte.

Najważniejszą pochodną feniloacetylenu jest odpowiedni kwas karbonowy.

2. **Kwas fenilopropiolowy** $C_6H_5.C \vdots C.COOH$ otrzymano z α- lub β-bromocynamonowego przy gotowaniu z alkoholowym roztworem wodzianu potasowego:

$$C_6H_5.CBr:CH.COOH \rightarrow HBr + C_6H_5.C \vdots C.COOH.$$

Pochodna nitrowa tego kwasu, mianowicie o-nitro-fenilopropiolowy kwas, powstaje z o-nitro-dwubromocynamonowego kwasu przez działanie alkoholowego KOH:

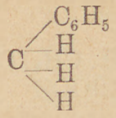
$$NO_2.C_6H_4.CHBr.CHBr.COOH + 2KOH =$$
$$= 2H_2O + 2KBr + NO_2.C_6H_4.C \vdots C.COOH.$$

Kwas nitro-fenilo-propiolowy rozkłada się przy gotowaniu z wodą na nitro-feniloacetylen, a pod wpływem alkaljów daje izatynę.

XIII. Dwu-, trójfenilometan, czterofenilometan i pochodne.

Wśród pochodnych benzenu poznaliśmy węglowodory, które mogły być uważane za pochodne metanu, powstające przez pod-

stawienie atomu wodoru przez układ fenilowy. Toluen n. p. można uważać za fenilometan:



W rozdziale niniejszym omówimy węglowodory i ich pochodne, które wywodzą się od metanu przez podstawienie dwu lub trzech atomów wodoru przez grupy fenilowe. Ciała tego rodzaju zasługują na uwagę z tego powodu, że w teorji i w praktyce farbiarskiej odegrały pierwszorzędną rolę.

1. **Dwufenilometan** albo **benzylobenzen** można otrzymać zapomocą kilku metod. Najpraktyczniejsze są następujące:

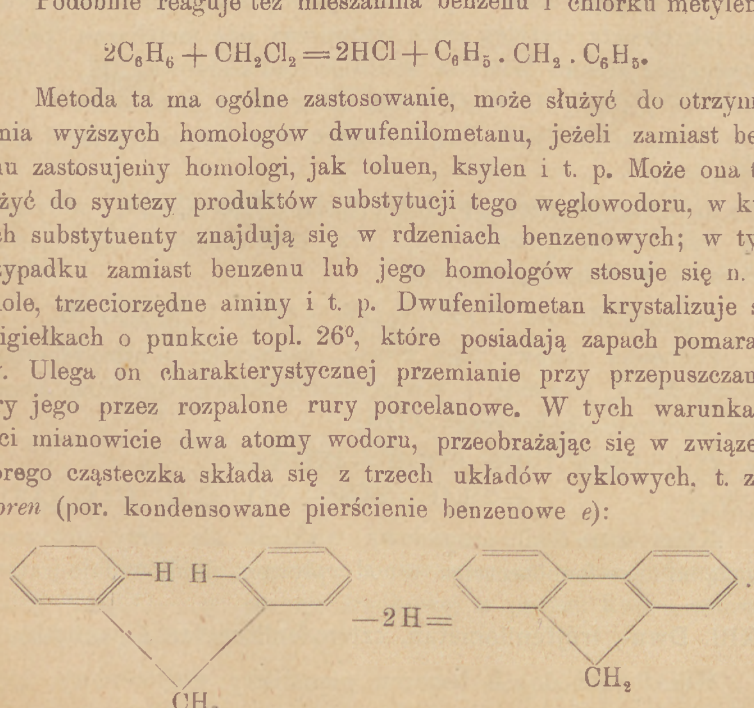
1) Mieszaninę benzenu i chlorku benzylu poddaje się działaniu chlorku glinowego:

$$C_6H_5 . CH_2 . Cl + C_6H_6 = HCl + C_6H_5 . CH_2 . C_6H_5.$$

Podobnie reaguje też mieszanina benzenu i chlorku metylenu:

$$2C_6H_6 + CH_2Cl_2 = 2HCl + C_6H_5 . CH_2 . C_6H_5.$$

Metoda ta ma ogólne zastosowanie, może służyć do otrzymywania wyższych homologów dwufenilometanu, jeżeli zamiast benzenu zastosujemy homologi, jak toluen, ksylen i t. p. Może ona też służyć do syntezy produktów substytucji tego węglowodoru, w których substytuenty znajdują się w rdzeniach benzenowych; w tym przypadku zamiast benzenu lub jego homologów stosuje się n. p. fenole, trzeciorzędne aminy i t. p. Dwufenilometan krystalizuje się w igiełkach o punkcie topl. 26°, które posiadają zapach pomarańczy. Ulega on charakterystycznej przemianie przy przepuszczaniu pary jego przez rozpalone rury porcelanowe. W tych warunkach traci mianowicie dwa atomy wodoru, przeobrażając się w związek, którego cząsteczka składa się z trzech układów cyklowych, t. zw. *fluoren* (por. kondensowane pierścienie benzenowe *e*):



2. **p-Dwuamino-dwufenilometan** $CH_2(C_6H_4NH_2)_2$ otrzymuje się albo przez redukcję p-dwunitrodwufenilometanu, albo lepiej kondensując aldehyd mrówkowy z aniliną i poddając ogrzewaniu utworzoną formaldehydoanilinę z aniliną:

$$C_6H_5NH_2 + OCH_2 = C_6H_5—N:CH_2 + H_2O$$

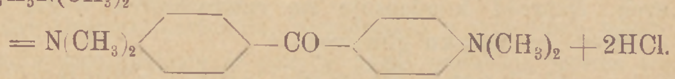
$$C_6H_5—N = CH_2 + NH_2 . C_6H_5 = NH_2 . C_6H_4 — CH_2 — C_6H_4NH_2.$$

Czterometylową pochodną p-dwuamino-dwufenilometanu

$$CH_2(C_6H_4(NCH_3)_2)_2$$

otrzymuje się najdogodniej przez redukcję t. zw. ketonu Michlera, który powstaje przy kombinowaniu fosgenu z dwumetyloaniliną:

$$COCl_2 + 2C_6H_5N(CH_3)_2 =$$



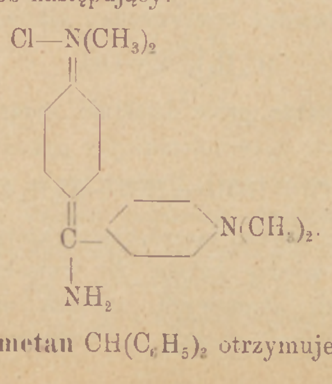
Keton ów jest, jak wzór poucza, czterometylo-p-dwuaminobenzenofenonem. Analogiczny związek zawierający zamiast tlenu siarkę, otrzymuje się z tiofosgenu $CS . Cl_2$ i dwumetyloaniliny:

$$N(CH_3)_2 . C_6H_4—CS—C_6H_4 . N(CH_3)_2.$$

Czterometylo-p-dwuamino-tiobenzofenon można przemienić pod wpływem amonjaku w t. zw. zasadę auraminową:

$$N(CH_3)_2 . C_6H_4 . \underset{\| \atop NH}{C}—C_6H_4 . N(CH_3)_2,$$

której chlorowodorek zwany auraminą ma jako barwnik żółty zastosowanie w farbiarstwie. Chlorowodorek ów formułują, przyjmując układ chinoidowy, z powodów, które podajemy w rozdziale o teorji barwników, w sposób następujący:



3. **Trójfenilometan** $CH(C_6H_5)_3$ otrzymuje się zapomocą metod

podobnych do tych, które stosuje się do syntetyzowania dwufenilometanu.

1) Aldehyd benzoesowy kondensuje się z benzenem w obecności środków odwadniających:

$$C_6H_5 . CHO + 2H . C_6H_5 = H_2O + CH \begin{cases} C_6H_5 \\ C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{cases}$$

2) Chlorek benzalowy ogrzewa się w obecności chlorku glinowego z benzenem:

$$C_6H_5CHCl_2 + 2H . C_6H_5 = 2HCl + C_6H_5 . CH(C_6H_5)_2.$$

3) Najlepsza zaś synteza polega na przemianach następujących. Naprzód kondensuje się czterochlorek węgla z benzenem w obecności chlorku glinowego:

$$CCl_4 + 3H . C_6H_5 = 3HCl + CCl(C_6H_5)_3,$$

a utworzony trójfenilochlorometan poddaje działaniu magnezu w obecności eteru. Wytwarza się magnezo-trójfenilochlorometan:

$$Cl - MgC \begin{cases} C_6H_5 \\ C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{cases}$$

który rozkłada się pod wpływem wody dając trójfenilometan:

$$Cl-Mg-C \begin{cases} C_6H_5 \\ C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{cases} + HOH = Mg \begin{cases} OH \\ Cl \end{cases} + H-C(C_6H_5)_3.$$

Trójfenilometan tworzy kryształki białe o punkcie topliwości 92°, nierozpuszczalne w wodzie. Organiczne rozpuszczalniki gorące rozpuszczają go łatwo. Środki utleniające przemieniają ten węglowodór łatwo w odpowiedni trzeciorzędny alkohol *trójfenilokarbinol*

$$(C_6H_5)_3 . C-OH.$$

który otrzymuje się także przez działanie gorącej wody na trójfenilochlorometan:

$$(C_6H_5)_3C-Cl + HOH = HCl + (C_6H_5)_3 . C-OH.$$

Jest to związek bardzo interesujący, którego szczegółowe badanie doprowadziło między innemi do wniosku, że atom węgla, w pewnych układach atomowych, posiada własności zasadowe. Istotnie trójfenilokarbinol reaguje z kwasami na podobieństwo

prawdziwych zasad, dając sole które są dobremi przewodnikami elektryczności, a sam również stosunkowo znacznie ulega elektrolitycznej dysocjacji. Działanie chlorowodoru na trójfenilokarbinol może być zatem upodobnione do reakcji kwasu z wodzianami nieorganicznemi:

$$NaOH + HCl = NaCl + H_2O$$
$$(C_6H_5)_3 . C . OH + HCl = (C_6H_5)_3 . C . Cl + H_2O.$$

Zgodnie z charakterem soli trójfenilochlorometan wchodzi w reakcje z solami srebrowemi; n. p. z chromianem srebrowym zachodzi przemiana następująca:

$$2(C_6H_5)_3 . C . Cl + Ag_2CrO_4 = 2AgCl + [(C_6H_5)_3 . C]_2 . CrO_4.$$

Pochodne trójfenilokarbinolu, zawierające w rdzeniach benzenowych układy metoksylowe w pozycji para, posiadają jeszcze silniejsze własności zasadowe. Należy jednak zwrócić uwagę na okoliczność, że sole omawiane różnią się często co do barwy. Podczas gdy chlorek jest bezbarwny, siarczan ma barwę żółtą, chlorek jednak rozpuszcza się z barwą żółtą w rozpuszczalnikach silnie dysocjujących i wtedy jest dobrym elektrolitem. Wobec tego nasuwa się przypuszczenie, że tworzeniu się prawdziwych soli w tym przypadku towarzyszy jeszcze jakaś intramolekularna przemiana, której natury atoli nie znamy. Sole pochodzące od układów węglowych zgodzono się nazywać karbonowemi, analogicznie do amonowych, fosfonowych i t. d.

Trójfenilochlorometan zasługuje na uwagę jeszcze z innego powodu. G o m b e r g otrzymał z niego mianowicie przez działanie metali, szczególniej łatwo pyłku cynkowego, węglowodór o charakterze nienasyconym, któremu nadał wzór:

$$C \begin{cases} C_6H_5 \\ C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{cases}$$

uważając go za pochodną trójwartościowego węgla. Z poglądem tym istotnie harmonizuje szereg reakcji *„trójfenilometylu“*; zgodnie z wysoce nienasyconym stanem cząsteczki trójfenilometyl reaguje natychmiast z chlorowcami, dając trójfenilometanowe pochodne. Roztwór jodu odbarwia się i powstaje $(C_6H_5)_3 . I$, tlen daje nadtlenek $(C_6H_6)_3 . C . O . O . C . (C_6H_5)_3$, z eterem wytwarza się addycyjny związek $2(C_6H_5)_3C + (C_2H_5)_2O$. Podobnie łatwo zachodzi reakcja z estrami

kwasów organicznych z ketonami i aldehydami, a nawet nienasyconemi węglpwodorami. Z wzorem powyżej podanym nie zgadza się jednak fakt, że „trójfenilometyl“ ma masę molekularną, oznaczoną metodą krioskopową prawie dwa razy większą, aniżeli żąda wzór proponowany przez G o m b e r g a. Wobec tego niektórzy sądzili, że budowa ciekawego tego węglowodoru odpowiada sześciometyloetanowi:

$$(C_6H_5)_3 . C—C . (C_6H_5)_3$$

albo 

Nowsze badania wykazały, że trójfenilometyl faktycznie ma zdolność polimeryzowania się. W stanie stałym mamy ciało bezbarwne sześciofenilooetan, które rozpuszczane w rozpuszczalniku rozbija się na dwie cząsteczki żółtego trójfenilometylu, aczkolwiek tylko w nieznacznym stopniu (kilka procent). Mamy zatem w roztworze stan równowagi:

$$(C_6H_5)_3 . C—C . (C_6H_5)_3 \leftrightarrows 2(C_6H_5)_3C$$

a dzięki temu płyn może wobec odczynników na układy nienasycone reagować jak gdyby w całości składał się z trójfenilometylu, gdyż z chwilą zniknięcia z płynu trójfenilometylu nowe ilości sześciometylometanu przeobrażają się w tamten.

4. **Czterofenilometan** $C(C_6H_5)_4$ otrzymuje się łatwo z trójfenilokarbinolu. W tym celu ogrzewa się wspomniany karbinol z chlorowodorkiem aniliny, przyczem powstaje p-amino-czterofenilometan:

$$(C_6H_5)_3 . C—OH + HC_6H_4NH_2 = H_2O + (C_6H_5)_3 . C—C_6H_4NH_2.$$

W otrzymanym związku eliminuje się następnie grupę aminową, podstawiając ją przez wodór za pośrednictwem reakcji dwuazonowej. Inna metoda polega na kombinowaniu trójfenilochlorometanu z magnezobromkiem fenilowym:

$$(C_6H_5)_3 . C . Cl + C_6H_5MgBr = (C_6H_5)_4C + MgBrCl.$$

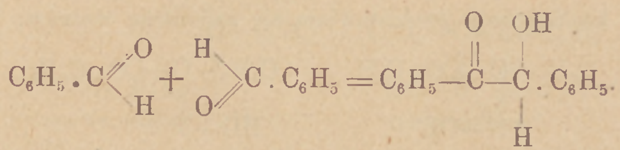
Czterofenilometan krystalizuje się w płytkach o punkcie topliwości 282°.

5. **Dwufeniloetan** $C_6H_5 . CH_2 . CH_2 . C_6H_5$ zwany też dwubenzylem, otrzymuje się z chlorku benzylowego przez działanie sodu:

$$2C_6H_5 . CH_2 . Cl + 2Na = 2NaCl + C_6H_5 . CH_2 . CH_2 . C_6H_5.$$

Dwufeniloetan jest ciałem bezbarwnem, krystalicznem, topiącem się w temperaturze 52°.

Homologi dwufeniloetanu otrzymuje się w sposób analogiczny. Z pośród bliższych pochodnych tlenowych dwufeniloetanu na uwagę zasługuje *benzoina*, którą można uważać za alkohol ketonowy dwubenzylu; powstaje ona z aldehydu benzoesowego pod wpływem cyjanku potasowego:



Benzoina krystalizuje się w pryzmach o punkcie topliwości 137° i zachowuje się, zgodnie z powyższym wzorem budowy, na podobieństwo alkoholu i ketonu. Pod wpływem ortęci sodowej przemienia się w odpowiedni glikol, zwany dwufeniloglikolem lub *hydrobenzoiną*:

$$\begin{array}{c} C_6H_5—\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}—\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}—C_6H_5 \end{array}$$

Kwaśne środki redukcyjne wytwarzają z benzoiny keton, *desoksybenzoinę*:

$$C_6H_5 . CO . CH_2 . C_6H_5,$$

który można także otrzymać, kombinując chlorek kwasu fenilooctowego z benzenem, w obecności chlorku glinowego:

$$C_6H_5 . CH_2 . CO . Cl + C_6H_6 = HCl + C_6H_5 . CH_2 . CO . C_6H_5.$$

Ten ostatni związek zasługuje na uwagę z tego powodu, że atom wodoru grupy metylenowej może ulegać, podobnie jak w estrze kwasu acetylooctowego, podstawieniu przez metal, n. p. sód. Sodowy zaś związek reagować może z jodkami alkilów, prowadząc do wyższych homologów:

$$C_6H_5 . CH_2 . CO . C_6H_5 \rightarrow C_6H_5 . CNaH . CO . C_6H_5 \rightarrow$$

$$\rightarrow C_6H_5 . \overset{\displaystyle CH_3}{CH} . CO . C_6H_5.$$

Pod wpływem środków utleniających benzoina przemienia się w dwuketon zwany *benzylem* lub *dwubenzoilem*:

$$C_6H_5 . CO . CO . C_6H_5,$$

związek krystalizujący się w żółtych pryzmatach o punkcie topliwości 85⁰. Benzyl odegrał ważną rolę w historji geometrycznej izomerji związków azotowych, specjalnie oksymów, gdyż badając oksymy jego po raz pierwszy, zauważono izomery, które tłumaczą się najprościej stereoizomerją. Benzyl daje dwa różne jednooksymy, których konfiguracje przedstawiają się zapomocą wzorów:

$$\begin{array}{ccc} C_6H_5-\underset{\displaystyle \overset{\|}{N}-OH}{C}-CO . C_6H_5 & \qquad & C_6H_5-\underset{\displaystyle HO-\overset{\|}{N}}{C}-CO . C_6H_5 \\ \text{I.} & & \text{II.} \end{array}$$

Zapomocą metod, które opracowali głównie Beckmann i Hantzsch, można rozstrzygnąć, któremu z zauważonych oksymów należy przypisać wzór pierwszy, a któremu drugi.

Oksym o punkcie topliwości 138⁰ traktowany pięciochlorkiem fosforowym, przeobraża się w benzonitryl i chlorek benzoilu. Fakt ten tłumaczy się dobrze przyjmując, że oksymowi temu odpowiada wzór konfiguracyjny pierwszy. Reakcja bowiem mogła zajść w ten sposób, że grupy hydroksylowa i benzoilowa, znajdujące się według powyższego schematu w sąsiedztwie, zamieniają miejsca:

$$C_6H_5-\underset{\displaystyle \overset{\|}{N}-CO . C_6H_5}{C}-OH$$

przyczem jednocześnie następuje podstawienie grupy hydroksylowej przez chlor i odszczepienie chlorku benzoilowego:

$$C_6H_5-\underset{\displaystyle \overset{\|}{N}-CO . C_6H_5}{C}-Cl \;=\; C_6H_5-\underset{\displaystyle \overset{|||}{N}}{C} \;+\; \underset{\displaystyle CO . C_6H_5}{\overset{\displaystyle Cl}{|}}$$

Drugi oksym zachowuje się w tej przemianie zwanej Beckmannowską, analogicznie, ale ponieważ w cząsteczce jego grupa hydroksylowa stoi bliżej fenilowej, aniżeli benzoilowej, więc zamieni miejsca z pierwszą:

$$C_6H_5-\underset{\displaystyle HO-\overset{\|}{N}}{C}-CO . C_6H_5 \;\rightarrow\; HO-\underset{\displaystyle C_6H_5-\overset{\|}{N}}{C}-COC_6H_5$$

a utworzony związek przeobraża się natychmiast dalej w anilid kwasu benzoilomrówkowego:

$$\begin{array}{l} HO-C-COC_6H_5 \\ \quad\searrow\,\| \\ C_6H_5-N \end{array} \quad = \quad \begin{array}{l} CO-CO\,.\,C_6H_5 \\ \quad | \\ C_6H_5-NH \end{array}$$

W podobny sposób oznaczono konfigurację trzech izomerycznych dwuoksymów benzylu:

$$\begin{array}{c} C_6H_5-C\text{———————}C-C_6H_5 \\ \| \qquad\qquad\qquad \| \\ N-OH \quad HO-N \\ \text{syn-dwuoksym} \end{array} \qquad \begin{array}{c} C_6H_5-C-C-C_6H_5 \\ \| \quad \| \\ HO-N \quad N-OH \\ \text{anti-dwuoksym} \end{array}$$

$$\begin{array}{c} C_6H_5-C\text{————}C-C_6H_5 \\ \| \qquad\quad \| \\ N-OH \quad N-OH \\ \text{amfi-dwuoksym.} \end{array}$$

Podobne słownictwo zastosowano do odróżniania innych geometrycznie izomerycznych ketoksymów i aldoksymów.

Podobnie jak istnieją pochodne metanu, zawierające kilka rodników fenilowych, tak też poznano pochodne etanu, w których do tego samego atomu węgla przyczepionych jest kilka grup fenilowych. Poznano też dwa różne *czterofeniloetany*:

$$(C_6H_5)_2\,.\,CH\,.\,CH\,.\,(C_6H_5)_2 \text{ i } (C_6H_5)_3\,.\,C\,.\,CH_2\,.\,(C_6H_5)$$

i *pięciofeniloetan* $(C_6H_5)_3\,.\,C\,.\,CH\,.\,(C_6H_5)_2$.

Wreszcie znany jest też węglowodór, który można uważać za dwufenilową pochodną etylenu, mianowicie *stilben* czyli dwufeniloetylen:

$$C_6H_5\,.\,CH=CH\,.\,C_6H_5$$

i pochodną dwufenilową acetylenu czyli *tolan*:

$$C_6H_5\,.\,C\equiv C\,.\,C_6H_5.$$

Pierwszy otrzymuje się przy współdziałaniu aldehydu benzoesowego i bromku benzylo-magnezowego:

$$C_6H_5\,.\,CH=O + Mg\begin{array}{l} \diagup CH_2\,.\,C_6H_5 \\ \diagdown Br \end{array} \rightarrow C_6H_5\,.\,CH\begin{array}{l} \diagup CH_2\,.\,C_6H_5 \\ \diagdown OMgBr \end{array}$$

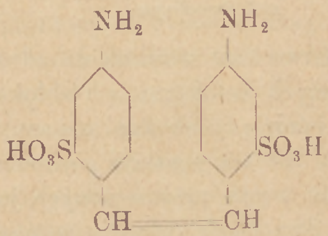
$$C_6H_5.CH\begin{matrix}\diagup CH_2.C_6H_5\\ \diagdown OMgBr\end{matrix} \rightarrow C_6H_5.CH\begin{matrix}\diagup CH_2.C_6H_5\\ \diagdown OH\end{matrix} \rightarrow$$

$$\rightarrow C_6H_5.CH = CH.C_6H_5 + H_2O.$$

Dwuaminowa pochodna stilbenu wytwarza się w bardzo interesujący sposób przez działanie wrzącego roztworu wodnego NaOH na paranitrotoluen:

$$\begin{matrix}NO_2C_6H_4.CH_3\\ NO_2C_6H_4.CH_3\end{matrix} + 2O = 2H_2O + \begin{matrix}NO_2-C_6H_4-CH\\ \Vert\\ NO_2-C_6H_4-CH\end{matrix}$$

Odpowiedni meta-dwusulfonowy kwas, otrzymany w sposób analogiczny z p-nitrotoluenosulfonowego kwasu, ma zastosowanie w fabrykacji barwników azowych. Budowa tego kwasu odpowiada schematowi:



W bliskim stosunku do węglowodorów powyżej omówionych stoją węglowodory, w których obok dwu grup fenilowych znajdują się łańcuchy alifatyczne o kilku atomach węgla. Najciekawszym tego rodzaju ciałem jest *dwufenilo-dwuacetylen* $C_6H_5.C \vdots C-C \vdots C=C_6H_5$, który można uważać za podstawowy węglowodór cząsteczki indygotynowej. Otrzymano go przy utlenianiu związku miedziowego feniloacetylenu: $C_6H_5C \vdots CH$

XIV. Barwniki trójfenilometanowe.

Niektóre pochodne trójfenilometanu fabrykuje się na wielką skalę, gdyż są cenionemi barwnikami. Z punktu widzenia teoretycznego ciała te również zasługują na uwagę, gdyż badanie ich budowy dało nam pewne poglądy na zależność własności barwnych ciał od ich budowy chemicznej.

Barwniki trójfenilometanowe stoją w bliskim stosunku do dwu-

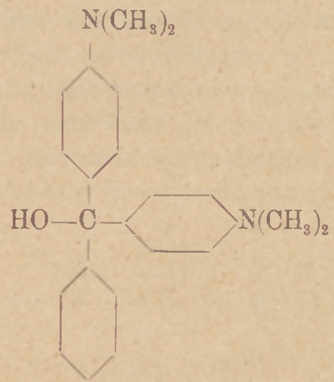
lub trój-amino-trójfenilometanu, a także do trójhydroksytrójfenilometanu.

1. **Zieleń malachitową** otrzymuje się, ogrzewając aldehyd benzoesowy z dwumetyloaniliną w obecności odwadniających środków n. p. chlorku cynkowego i poddając wytworzony produkt, w obecności kwasu solnego, działaniu środków utleniających. Pierwszej reakcji odpowiada równanie:

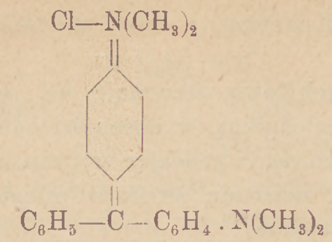
$$\underset{\displaystyle H}{C_6H_6 \,.\, \overset{}{C}} = O + 2H \,.\, C_6H_4 \,.\, N(CH_3)_2 =$$

$$= H_2O + C_6H_5 \,.\, CH \left\langle \begin{array}{l} C_6H_4N(CH_3)_2 \\ C_6H_4N(CH_3)_2 \end{array} \right. ;$$

tlen układu aldehydowego reaguje z dwoma wodorami, stojącemi w para-pozycji względem grupy $N(CH_3)_2$ dwu cząsteczek dwumetyloaniliny. Produkt, noszący nazwę leukozasady zieleni malachitowej, jest, jak widzimy, czterometylo-p-dwuamino-trójfenilometanem. Przemianę tego leukozwiązku, który jest zgodnie z jego nazwą bezbarwny lub biały, w ciało barwne tłumaczą w ten sposób, iż naprzód powstaje pochodna karbinolowa:



która pod wpływem kwasu solnego ulega intramolekularnej przemianie, której następstwem jest utworzenie się układu chinoidowego z jednym atomem azotu pięciowartościowym:



Żródło tego poglądu poznamy niżej.

Zieleń malachitowa znajduje się w handlu najczęściej w postaci podwójnej soli z chlorkiem cynkowym i odpowiada wzorowi:

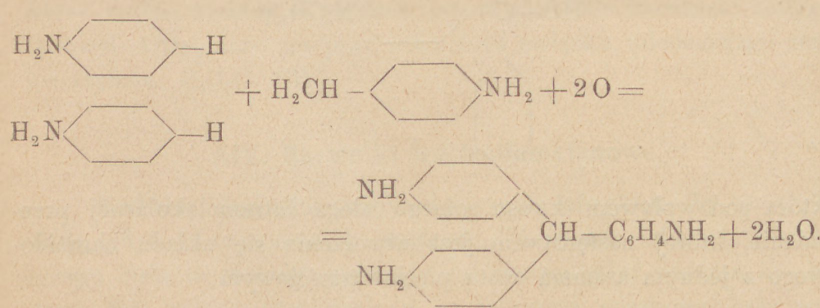
$$2(C_{23}H_{25}N_2Cl) + 2ZnCl_2 + H_2O.$$

Wyżej wspomnianą pochodną karbinolową otrzymuje się syntetycznie zapomocą metody G r i g n a r d a:

$$\begin{matrix} N(CH_3)_2 . C_6H_4 . Mg . Br \\ N(CH_3)_2 . C_6H_4 . Mg . Br \end{matrix} + C_6H_5 . COOC_2H_5 + H_2O.$$

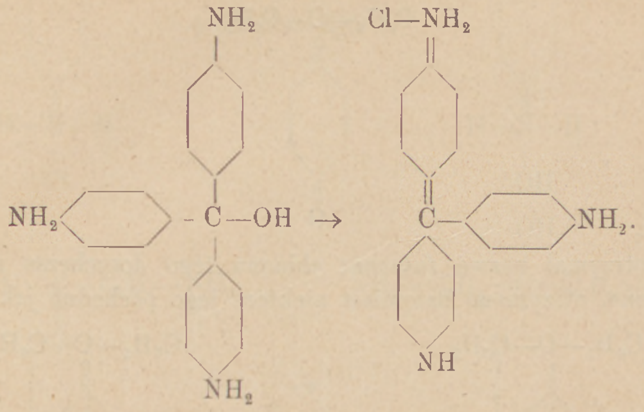
W bliskim stosunku do zieleni malachitowej i jej homologu (etylowego), zwanego zielenią szmaragdową, stoi barwnik technicznie bardzo ceniony, t. zw. *Błękit patentowy*, który jest o-p-dwusulfonowym kwasem m-hydroksy-zieleni malachitowej.

2. Parafuksyna stoi w bliskim stosunku do trójamino-trójfenilo-metanu. Można ją otrzymać, utleniając mieszaninę aniliny i para-toluidyny zapomocą kwasu arsenowego lub lepiej nitrobenzenu w obecności kwasu solnego. W pierwszem stadjum reakcji wytwarza się przytem trójamino-trójfenilometan, w którym węgiel metanowy pochodzi z grupy metylowej para-toluidyny:

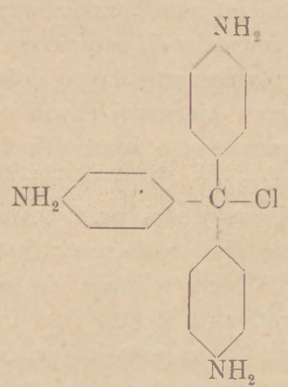


Utworzony p-trójamino-trójfenilometan utlenia się dalej, dając odpowiedni karbinol, który wreszcie skutkiem obecności kwasu

(arsenowego czy solnego) ulega intramolekularnej przemianie, dając pochodną chinoidową:

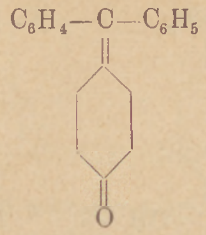


Do poglądu o chinoidowej budowie barwników trójfenilometanowych skłoniło porównanie własności tych ciał z własnościami związków macierzystych, z których powstają, jak również ta okoliczność, że układy chinoidowe wyróżniają się zabarwieniem, to znaczy mają własność przepuszczania lub absorbowania tylko niektórych promieni widzialnych światła. Gdyby się przypuściło, że działaniu kwasu na trójaminotrójfenilokarbinol nie towarzyszy wspomniana przemiana intramolekularna, wówczas parafuksynę należałoby formułować jak następuje:

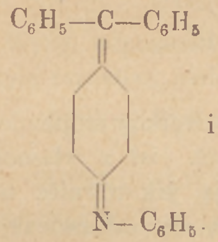


Wzór taki jednak nie różni się zasadniczo od wzoru karbinolowego, wobec czego całkiem inne własności produktu działania chlorowodoru na karbinol nie miałyby wyjaśnienia.

W tem oświetleniu barwniki trójfenilometanowe należy uważać za pochodne specjalnego chinonu:

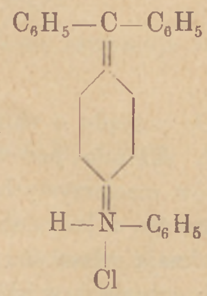


który otrzymał nazwę *fuksonu*; chinonu tego dotychczas nie wyosobniono, otrzymano natomiast niektóre jego pochodne jak:

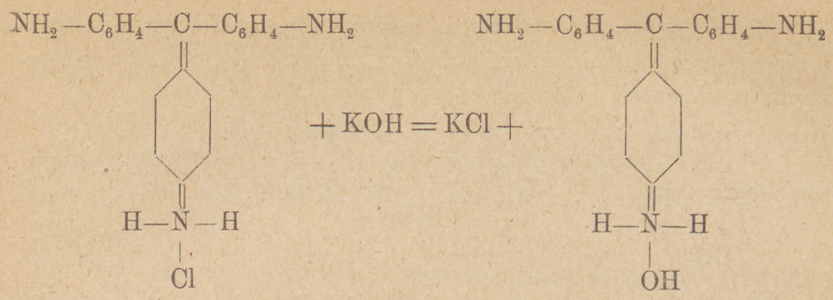


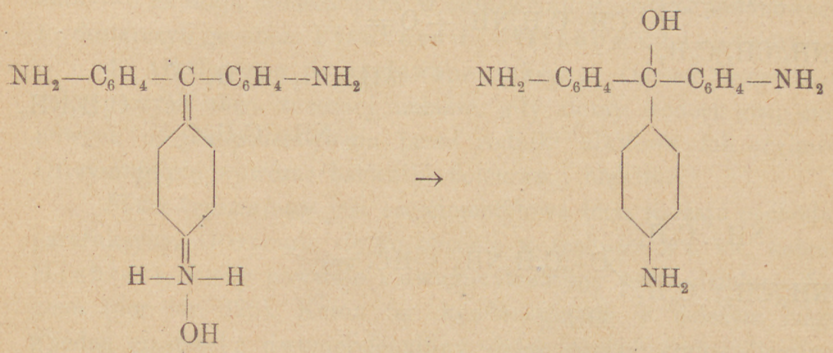
fuksofeniloimin

i jego chlorowodorek



Wolnej zasady parafuksynowej, odpwiadającej fuksonofeniloiminowi, dotychczas nie wyosobniono, gdyż alkalja widocznie bardzo szybko niweczą budowę chinoidową, odtwarzając pierwotną trójfenilometanową. Istnieją jednak wskazówki, że zasada o budowie wzorem powyższym przewidzianej, istotnie egzystować może. Stwierdzono mianowicie, że równocząsteczkowe ilości parafuksyny i wodorotlenku sodowego dają w pierwszej chwili po zmieszaniu wodnych roztworów obu ciecz czerwoną o własnościach zasadowych, dobrze przewodzącą prąd elektryczny. Ciecz jednak własności te niebawem traci t. j. coraz gorzej przewodzi prąd, barwę traci coraz więcej i wreszcie otrzymuje się płyn bezbarwny, który jest złym przewodnikiem elektryczności. Fakty te zdają się przemawiać za tem, że przez działanie wodorotlenku potasu na fuksynę otrzymuje się w pierwszej chwili prawdziwą zasadę, pochodzącą od pięciowartościowego azotu, odszczepiającą grupę hydroksylową w postaci jonu. Zasada ta jednak szybko się izomeruje w inny związek hydroksylowy, który ma charakter alkoholowy, mianowicie w p-trójaminotrójfenilokarbinol:





Odwrotna przemiana, t j. reakcja p-trójamino-trójfenilokarbinolu w p-fuksynę także odbywa się stopniowo.

Ciała które zachowują się podobnie jak trójamino-trójfenilokarbinol w procesie neutralizacji kwasami, to znaczy dają sole o budowie odmiennej i przy których neutralizacja nie odbywa się momentalnie, lecz wymaga pewnego czasu, nazywają pseudozasadami. Nadmienimy, że poznano też pseudokwasy, które w zjawisku neutralizacji zasadami zachowują się analogicznie[1]).

---

[1]) Zaznaczyć jednak należy, że sprawy budowy barwników tej grupy nie można jeszcze uważać za załatwioną. Niektórzy badacze są zdania, że zwykły wzór $(NH_2 . C_6H_4)_3 . C . Cl$ wystarcza, aby barwne własności tego ciała wytłumaczyć. Opierają się przytem na fakcie że chlor, pomimo wiązania z węglem, może odszczepiać się w postaci jonu w trójfenilochlorometanie; tak samo mógłby się więc zachować w parafuksynie. Poznano zresztą związki typu analogicznego, w których tworzenia się układu chinoidowego przyjąć niepodobna, a które przecież wytwarzają barwne sole. Takim związkiem jest p-metoksy-trójfenilochlorometan, względnie karbinol:

$$\left.\begin{array}{l} CH_3 . O . C_6H_4 \\ CH_3 . O . C_6H_4 \\ CH_3 . O . C_6H_4 \end{array}\right\rangle C - Cl \quad \text{i} \quad \left.\begin{array}{l} CH_3 . O . C_6H_4 \\ CH_3 . O . C_6H_4 \\ CH_3 . O . C_6H_4 \end{array}\right\rangle C - OH.$$

3. **Fuksyna** jest wyższym homologiem parafuksyny i otrzymuje się przy utlenianiu mieszaniny aniliny, o-toluidyny i p-toluidyny w obecności kwasów:

$$\begin{array}{l} NH_2\,.\,C_6H_4\,.\,H \\ NH_2\,.\,C_6H_3\,.\,H \\ \quad | \\ \quad CH_3 \end{array} + H_2CH\,.\,C_6H_4\,.\,NH_2 = \begin{array}{l} NH_2\,.\,C_6H_4 \\ NH_2\,.\,(CH_3)C_6H_3 \end{array}\!\!>CH\,.\,C_6H_4NH_2$$

$$\begin{array}{l} NH_2\,.\,C_6H_4 \\ NH_2(CH_3)C_6H_3 \end{array}\!\!>CH\,.\,C_6H_4NH_2 + O = \begin{array}{l} NH_2(CH_3)\,.\,C_6H_3 \\ NH_2\,.\,C_6H_4 \end{array}\!\!>\begin{array}{l} C-C_6H_3NH_2 \\ | \\ OH \end{array}$$

$$\begin{array}{l} NH_2\,.\,C_6H_4 \\ NH_2(CH_3)\,.\,C_6H_3 \end{array}\!\!>\begin{array}{l} C-C_6H_4NH_2 \\ | \\ OH \end{array} + HCl = H_2O + \begin{array}{l} NH_2\,.\,C_6H_4 \\ NH_2(HC_3)C_6H_3 \end{array}\!\!>C=\!\left\langle\;\;\right\rangle\!=\begin{array}{c} Cl \\ | \\ NH \\ | \\ H \end{array}$$

Związek karbinolowy, podobnie jak trójamino-dwufenilo-tolilometan, nie jest zabarwiony. Karbinol pod wpływem kwasu przeobraża się następnie w fuksynę, barwnik właściwy.

Karbinol powyższy nazywają też rozaniliną, a związek metanowy leukorozaniliną, nazwy, które wobec zmienionych poglądów na budowę barwników tego szeregu nie są odpowiednie.

Przynależność parafuksyny i fuksyny do szeregu trójfenilometanowego udowodnili E. i O. Fischerowie, poddając te barwniki w kwaśnym roztworze redukcji. Otrzymane ciała, zawierające trzy grupy aminowe wolne, poddano dwuazonowaniu, a następnie działaniu alkoholu, przyczem grupy aminowe podstawiły się przez atomy wodoru. Parafuksyna w tych warunkach dała trójfenilometan, a fuksyna dwufenilo-tolilometan. Rezultat tego analitycznego badania poparto następnie drogą stopniowej syntezy. Trójfenilometan pod-

dano nitracji, otrzymany trójnitro-trójfenilometan utleniono, wytwarzając odpowiedni karbinol, który przy redukcji dał parafuksynę:

$$CH\begin{cases}C_6H_5\\C_6H_5\\C_6H_5\end{cases}\!\!\rightarrow CH\begin{cases}C_6H_4NO_2\\C_6H_4NO_2\\C_6H_4NO_2\end{cases}\!\!\rightarrow \underset{\displaystyle OH}{C}\begin{cases}C_6H_4NO_2\\C_6H_4NO_2\\C_6H_4NO_2\end{cases}\!\!\rightarrow C\begin{cases}C_6H_4NH_2\\C_6H_4NH_2\\C_6H_4=NH\,.\,HCl\end{cases}$$

Co się wreszcie tyczy dowodu, który pomijamy, że grupy aminowe zajmują miejsca para w odniesieniu do węgla metanowego, to dostarczyli go obok Fischerów — Graebe i Liebermann.

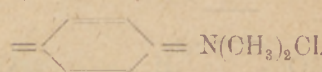
4. Alkilowane i arylowane fuksyny. Odcień barwników fuksynowych ulega znacznej zmianie, gdy atomy wodoru grup aminowych ulegną podstawieniu przez rodniki alkilowe lub arylowe. Otrzymuje się wówczas barwniki fioletowe i błękitne.

Fiolet kryształowy jest sześciometylową tego rodzaju pochodną parafuksyny. Otrzymuje się go obecnie w technice z t. zw. ketonu Michlera, który powstaje z dwumetyloaniliny przez działanie fosgenu (por. str. 323). Keton ten kondensuje się w dalszym ciągu z jedną cząsteczką dwumetyloaniliny, dając sześciometylo-trójaminotrójfenilokarbinol, który pod wpływem kwasów przekształca się w barwnik:

$$2(CH_3)_2N\,.\,C_6H_4\,.\,H + Cl_2CO = 2HCl + \begin{matrix}(CH_3)_2\,.\,N\,.\,C_6H_4\\(CH_3)_2\,.\,N\,.\,C_6H_4\end{matrix}\!\!>CO$$

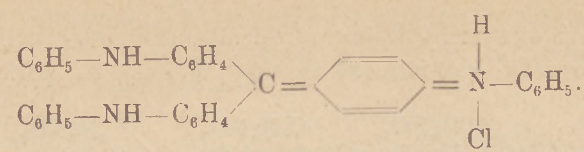
$$\begin{matrix}(CH_3)_2\,.\,N\,.\,C_6H_4\\(CH_3)_2\,.\,N\,.\,C_6H_4\end{matrix}\!\!>CO + H\,.\,C_6H_4N(CH_3)_2 =$$

$$= \begin{matrix}(CH_3)_2\,.\,N\,.\,C_6H_4\\(CH_3)_2\,.\,N\,.\,C_6H_4\\(CH_3)_2\,.\,N\,.\,C_6H_4\end{matrix}\!\!>C{-}OH + HCl \rightarrow \begin{matrix}(CH_3)_2\,.\,N\,.\,C_6H_4\\(CH_3)_2\,.\,N\,.\,C_6H_4\end{matrix}\!\!>C=$$



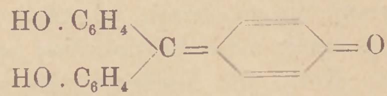
Fiolet metylowy jest analogiczną pochodną fuksyny.

Błękit anilinowy otrzymuje się przy ogrzewaniu fuksyny z czystą aniliną w obecności kwasu benzoesowego. Reakcja zachodzi najlepiej w temp. 180°; wynikiem jej jest podstawienie trzech atomów wodoru trzech różnych grup aminowych przez rodnik fenilowy, przyczem wydziela się amonjak:

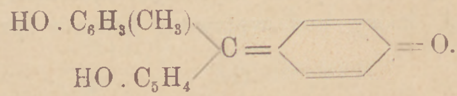


Barwnik ten jest bardzo trudno rozpuszczalny w wodzie i z tego powodu nie może mieć zastosowania w farbiarstwie. Można jednak rozpuszczalność jego powiększyć, wprowadzają do jednego z rdzeni benzenowych grupę sulfonową; sól sodowa tego kwasu sulfonowego nosi nazwę błękitu alkalicznego i ma zastosowanie w farbiarstwie wełny.

5. **Auryny** czyli **barwniki rozolowe** są analogami fuksyn, zawierają jednak zamiast grup aminowych — hydroksylowe. W świetle wyżej omówionej budowy chinoidowej barwników fuksynowych budowa auryn odpowiada wzorom następującym:

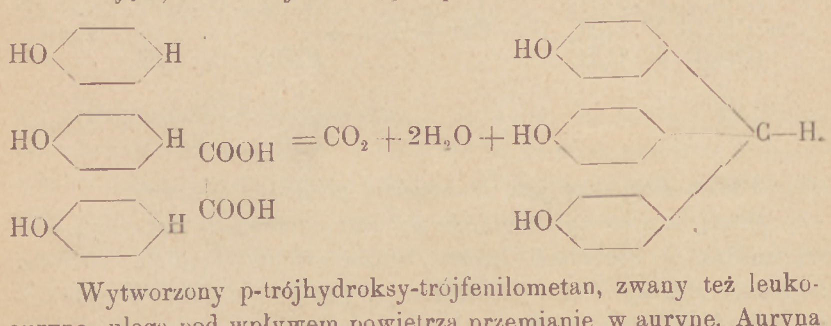


auryna czyli pararozolowy kwas



kwas rozolowy

Aurynę czyli kwas pararozolowy można otrzymać z parafuksyny, podstawiając grupy aminowe przez hydroksylowe zapomocą reakcji dwuazonowej. Fabrycznie synteza polega na ogrzewaniu kwasu szczawiowego z fenolem, w obecności kwasu siarkowego, który działa odwadniająco, metanowy zaś węgiel pochodzi z kwasu szczawiowego:



Wytworzony p-trójhydroksy-trójfenilometan, zwany też leukoauryną, ulega pod wpływem powietrza przemianie w aurynę. Auryna posiada słabo zasadowy charakter, łączy się bowiem z kwasami,

dają ciało podobne do soli. Tę jej własność tłumaczą zdolnością funkcjonowania tlenu niekiedy w postaci pierwiastka czterowartościowego.

Kwas rozolowy jest wyższym homologiem auryny. Może być otrzymany przez ogrzewanie fenolu i mieszaniny para- i orto-krezolu w obecności kwasu siarkowego.

Auryna i kwas rozolowy dają roztwory o barwie słabo żółtopomarańczowej, które pod wpływem alkaljów otrzymują barwę czerwoną. Dzięki tej własności kwas rozolowy bywa stosowany jako odczynnik w alkalimetrji.

6. Ftaleiny. Do szeregu barwników trójfenilometanowych można wreszcie zaliczyć pewne pochodne bezwodnika ftalowego, bursztynowego i sacharynu wytwarzające się w kombinacji z fenolem i jego pochodnemi szeregu meta.

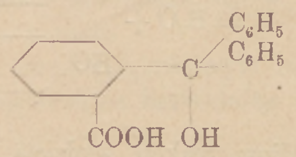
Fenoloftalein powstaje przy ogrzewaniu fenolu z bezwodnikiem ftalowym w obecności kwasu siarkowego. Reakcja zachodzi według równania następującego:

$$\begin{array}{l} C_6H_4\!-\!CO \\ \quad\;| \qquad | \\ \quad CO\!-\!O \end{array} + 2HC_6H_4 . OH = H_2O + \begin{array}{l} C_6H_4\!-\!C\!\begin{array}{l} \diagup C_6H_4 . OH \\ \diagdown C_6H_4 . OH \end{array} \\ \quad\;| \qquad | \\ \quad CO\!-\!O \end{array}$$

wytwarza się zatem para-dwuhydroksy-dwufeniloftalid; dwufeniloftalid zwany także ftalofenonem, otrzymano z chlorku ftalilu przez kondensowanie z benzenem w obecności chlorku glinowego:

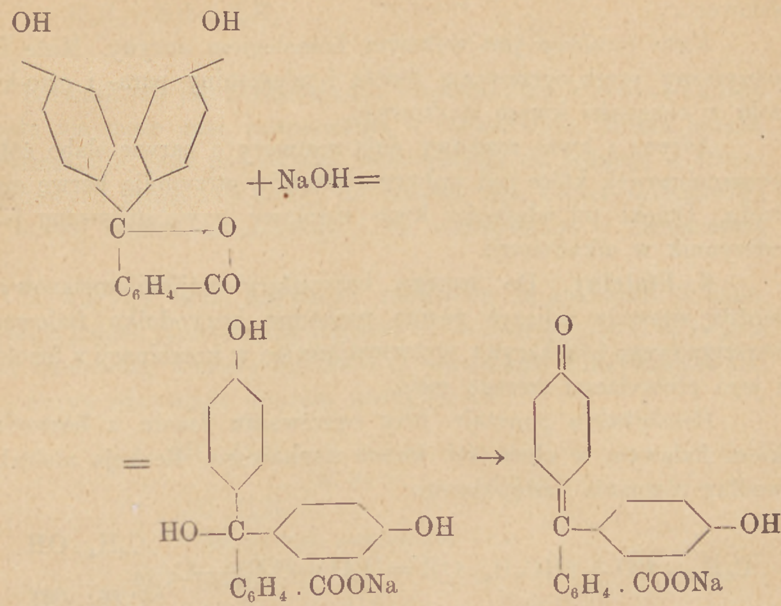
$$C_6H_4\!\begin{array}{l} \diagup CCl_2 \diagdown \\ \diagdown CO \diagup \end{array}\!O + 2H . C_6H_5 = 2HCl = \begin{array}{l} C_6H_4\!-\!C\!\begin{array}{l} \diagup C_6H_5 \\ \diagdown C_6H_5 \end{array} \\ \quad\;| \qquad | \\ \quad CO\!-\!O \end{array}$$

Ftalofenon wreszcie można uważać za bezwodnik wewnętrzny kwasu trójfenilokarbinolo-o-karbonowego:

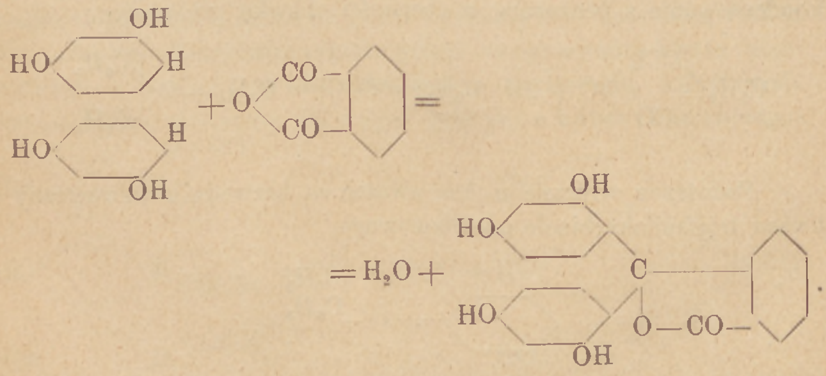


Fenoloftalein jest bezbarwny, daje jednak czerwono zabarwione sole pod wpływem wodzianów alkaljów. Przyczynę zabarwienia widzą w międzycząsteczkowem przekształceniu wśród jonu

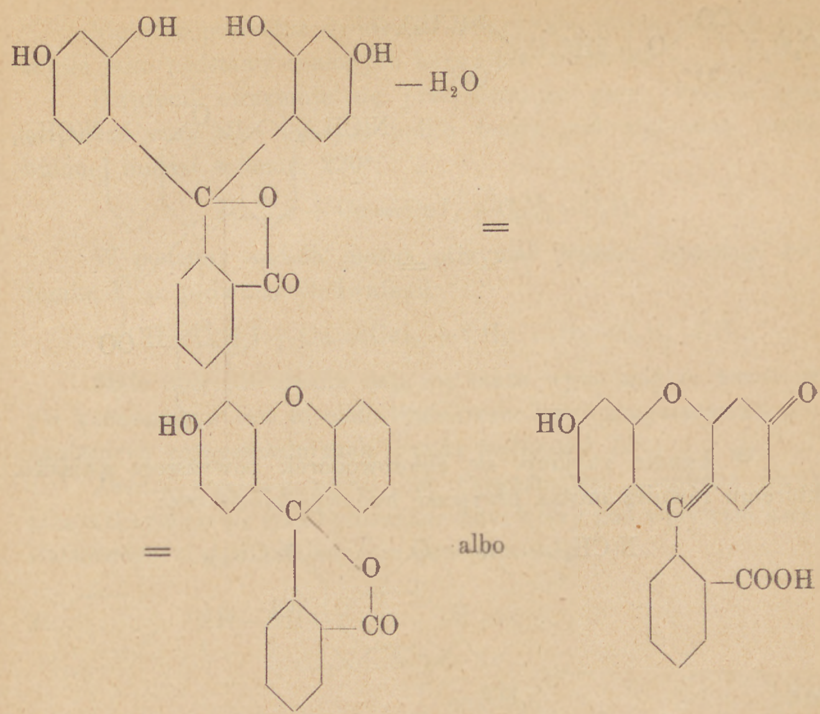
odjemnego wytworzonej soli, które prowadzi do powstania układu chinoidowego:



7. **Fluorescein** powstaje przy ogrzewaniu bezwodnika ftalowego z rezorcyną; naprzód wytwarza się zwykła pochodna trójfenilometanowa:



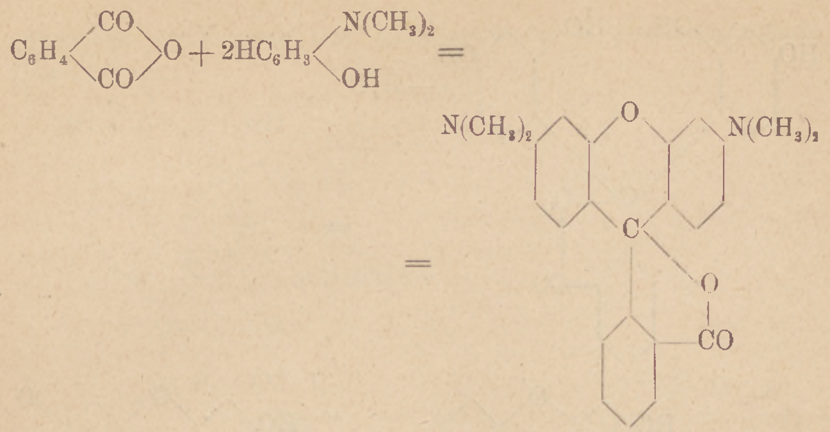
W drugiem stadjum reakcji wydziela się cząsteczka wody z dwu grup hydroksylowych, stojących w β pozycji względem węgla metanowego, przyczem powstaje nowy układ cyklowy sześciocząłonowy:



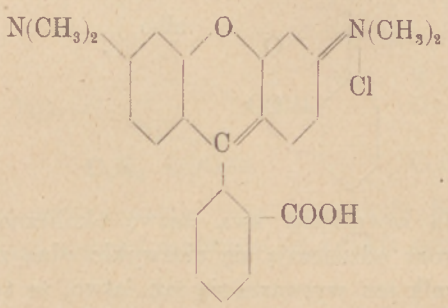
Fluorescein zawdzięcza swą nazwę okoliczności, że alkaliczne jego roztwory odznaczają się niezwykle silną zielonkawą fluorescencją. Barwnik ten wytwarza się tak łatwo, że tworzenie się go można wyzyskać jako próbę na bezwodnik ftalowy lub rezorcynę. W farbiarstwie znaczniejszej roli nie odgrywa, częściej się stosuje chlorowe, bromowe lub jodowe pochodne fluoresceinu, znane w handlu pod nazwą *eozynu*, *erytrynu*, *floksynu* i *Rose bengalu* nadające jedwabiowi prześliczne zabarwienie czerwone.

8. **Galein** otrzymuje się podobnie jak fluorescein, lecz zamiast rezorcyny stosuje się pyrogalol. Przy ogrzewaniu z stężonym kwasem siarczanym galein przeobraża się w *cerulein*, barwnik ceniony w drukarstwie perkali.

9. **Rodamina** jest najpiękniejszym barwnikiem ftaleinowym. Wytwarza się przy ogrzewaniu bezwodnika ftalowego z dwumetylo-m-aminofenolem :

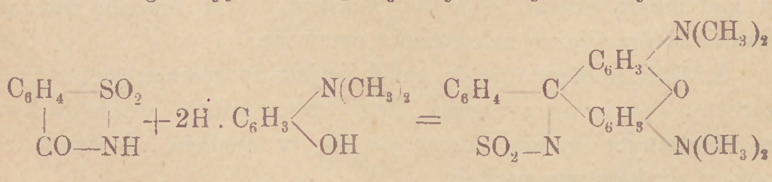


W handlu znajduje się chlorowodorek powyższego związku, któremu również można przypisać budowę chinoidową:



Szczególnie cenione jako barwniki są estry rodaminy.

Zupełnie analogiczny barwnik powstaje, gdy zamiast bezwodnika ftalowego użyje się w powyższej reakcji sacharynu:



XV. Dwufenil (fenilobenzen) i pochodne.

Dwa układy fenilowe mogą się łączyć ze sobą w jedną cząsteczkę, przyczem powstaje węglowodór zwany dwufenilem, który formalnie przypomina węglowodory alifatyczne, których cząsteczka może być uważana za kombinację dwu jednakowych alkilów.

Niektóre pochodne dwufenilu odgrywają ważną rolę w przemyśle jako podstawy cenionych barwników azowych.

Dwufenil otrzymuje się przepuszczając parę benzenu przez rozpalone rury albo lepiej z jodku fenilu pod wpływem rozdrobnionej miedzi w temp. 220°:

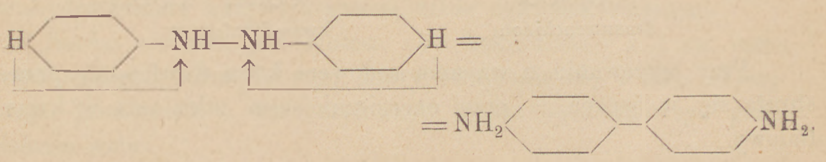
$$2C_6H_5J + Cu = CuJ_2 + C_6H_5-C_6H_5$$

W podobny sposób można otrzymać wyższe homologi dwufenilu, n. p. p-dwumetylodwufenil:

$$2CH_3 . C_6H_4I + Cu = CuI_2 + CH_3 . C_6H_4-C_6H_4 . CH_3.$$

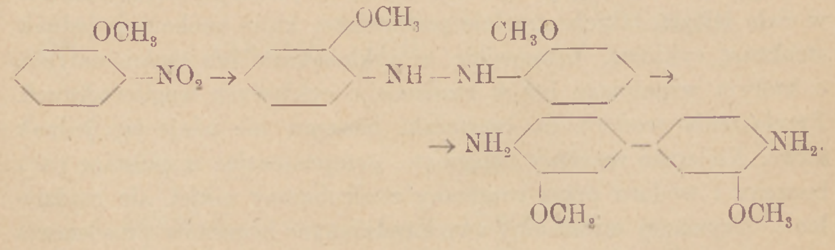
Małe ilości dwufenilu dają się także wyosobnić ze smoły węgla kamiennego. Jest to ciało bezbarwne, łatwo rozpuszczalne w organicznych rozpuszczalnikach. Punkt topliwości 70°.

Para-dwuamino-dwufenil jest najważniejszą pochodną dwufenilu. Otrzymuje się go z hydrazobenzenu, który pod wpływem kwasu siarkowego ulega znamiennemu przeobrażeniu:



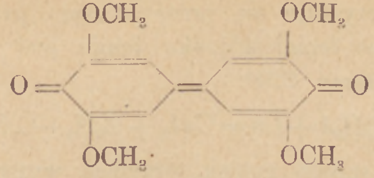
p-Dwuamino-dwufenil nazywają w technice *benzydyną*. Jest to ciało bezbarwne, krystalizujące się w blaszkach, o punkcie topliw. 123° i służy do fabrykacji t. zw. *substantywnych* barwników azowych.

Niemniej ważna jest t. zw *dwuanizydyna*, otrzymana z o-dwumetoksyhydrazobenzenu:

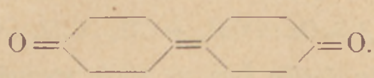


Sześciohydroksydwufenil $(HO)_3 . C_6H_2-C_6H_2(OH)_3$ otrzymano przepuszczając tlen przez alkaliczny roztwór pyrogalolu. Jest to ciało białe o punkcie topliwości ponad 200°. W bliskim do niego stosunku stoi t. zw. *cerulignon*, otrzymany przy rektyfikacji suro-

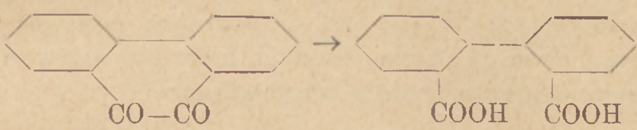
wego alkoholu drzewnego dwuchromianem potasowym. Cerulignonowi nadają wzór:



uważają go więc za czterometoksylową pochodną dwufenochinonu:



Kwas dwufenowy czyli o-dwukarbonowy dwufenilu otrzymano utleniając fenantrenchinon:



fenantrenchinon kwas dwufenowy

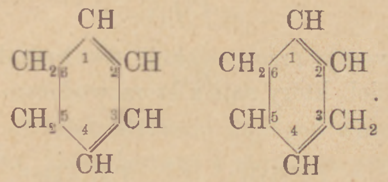
Przy ogrzewaniu z wapnem sodowem kwas dwufenowy przeobraża się w benzen, a przy energiczniejszem utlenianiu w kwas ftalowy.

XVI. Hydroaromatyczne węglowodory i ich pochodne.

Benzen, któremu wzór Kékulego przypisuje charakter nienasyconego węglowodoru, może w odpowiednich warunkach przeobrazić się w ciała o mniejszej liczbie wiązań podwójnych, a wreszcie w ciało wiązań takich zupełnie pozbawione, które zachowuje jednak strukturę cyklową, mianowicie w cykloheksan lub sześciometylen, o którym wspomiano już w rozdziale o cyklowych węglowodorach. Przyłączenie wodoru do cząsteczki benzenu nie udaje się jednak łatwo. Najlepsze rezultaty osiągnięto, przepuszczając mieszaninę pary benzenu i wodoru przez rozgrzany rozdrobniony nikiel, ale rozdzielenie otrzymanej mieszaniny uwodorodnionych benzenów przedstawia znaczne trudności. Najlepiej scharakteryzowane tego rodzaju pochodne benzenu otrzymano przy odpowiednich przemianach związków należących do grupy alifatycznych. Uwodorodnione wyższe homologi benzenu odgrywają w naturze ważną rolę. Do nich zali-

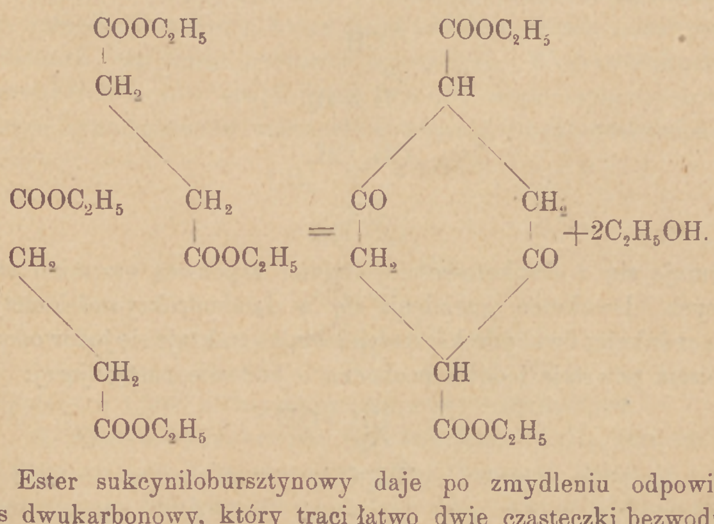
czyć wypada t. zw. terpeny i olejki eteryczne. mające rozliczne zastosowania.

1. Dwuhydrobenzeny C_6H_8 (Cykloheksadieny). Teorja Kékulego przewiduje istnienie dwóch izomerycznych dwuhydrobenzenów zgodnie z wzorami:

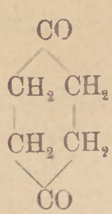


Pierwszy nosi nazwę $\triangle^{1,3}$ dwuhydrobenzenu, a drugi $\triangle^{1,4}$ dwuhydrobenzenu. Znaki $\triangle$ w powyższych nazwach oznaczają położenie wiązań podwójnych, $\triangle^1$ oznacza więc, że wiązanie podwójne znajduje się między pierwszym a drugim atomem węgla układu benzenowego; $\triangle^4$, że znajduje się pomiędzy czwartym i piątym i t. d. Dwuhydrobenzeny nazywają zresztą także cykloheksadienami.

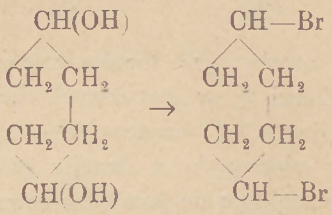
Bardzo ciekawa jest synteza obu heksadienów z. t zw. estru kwasu sukcynilobursztynowego, który otrzymuje się z ciała alifatycznego, mianowicie z estru etylowego kwasu bursztynowego przez działanie sodu:



Ester sukcynilobursztynowy daje po zmydleniu odpowiedni kwas dwukarbonowy, który traci łatwo dwie cząsteczki bezwodnika węglowego, przeobrażając się w dwuketoszešciometylen, czyli dwuketocykloheksan:



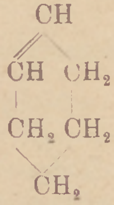
Keton ten tworzy przy redukcji dwuhydroksy-sześciometylen czyli cykloheksandiol, który daje z bromowodorem dwubromoszęściometylen:



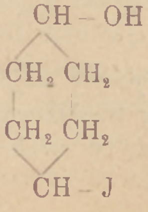
Dwubromoszęściometylen wreszcie ogrzewany z zasadą chinoliną przeobraża się w mieszaninę dwu dwuhydrobenzenów.

$\triangle^{1,3}$ Dwuhydrobenzen wrze w temp. 81·5°, jego izomer w 82°.

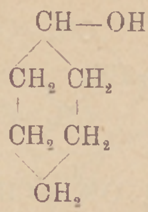
2. Czterohydrobenzen, cykloheksen (C_6H_{10}), którego budowa odpowiada wzorowi:



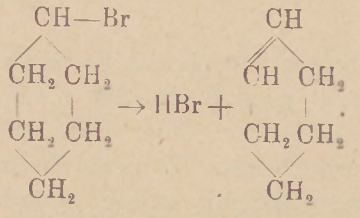
otrzymuje się z dwuketoszęściometylenu zapomocą przemian następujących. Dwuketon przemienia się w dwuhydroksyszęściometylen przez redukcję; dwuhydroksyszęściometylen traktuje się jodowodorem, przyczem powstaje jodowa pochodna o budowie następującej:



która pod wpływem środków redukujących przeobraża się w hydroksysześciometylen, czyli cykloheksanol:

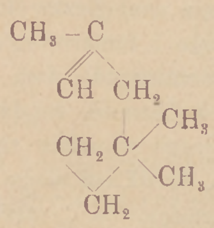


Ten ostatni związek wreszcie daje pod wpływem bromowodoru bromową pochodną, która ogrzana z chinoliną przeobraża się w czterohydrobenzen:



Jest to ciecz o zapachu nafty, wrząca w temp. 83—84° pod ciśnieniem 743 mm.

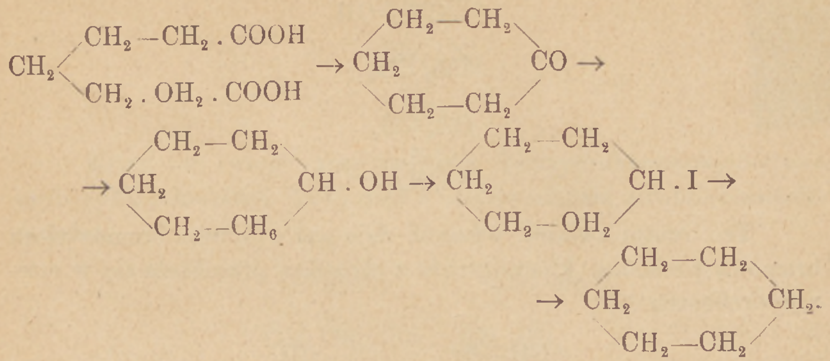
Obok czterohydrobenzenu poznano też niektóre jego homologi, n. p. czterohydrotolueny, które mogą istnieć w trzech izomerycznych odmianach, nie licząc izomerów optycznych. W cząsteczkach dwu czterohydrotoluenów znajdują się bowiem węgle asymetryczne. Do szeregu cykloheksenów zaliczyć też wypada α-cyklogeraniolen:



otrzymany z t. zw. alifatycznego terpenu — geraniolenu.

3. **Sześciohydrobenzen (cykloheksan)** C_6H_{12} otrzymano po raz pierwszy przy intensywnej redukcji benzenu. Powstaje z wyżej wspomnianego dwuketosześciometylenu albo z kwasu n-pimelinowego. Sól wapniowa tego ostatniego daje przy destylacji ketosześciometylen, który poddany redukcji a potem działaniu jodku fosforowego prze-

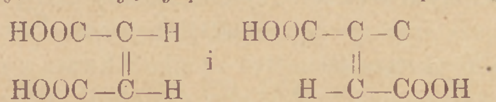
obraża się w jodoszęściometylen. Jodoszęściometylen wreszcie ulega przy redukcji przemianie w sześciometylen czyli sześciohydrobenzen:



Sześciohydrobenzen jest płynem bezbarwnym, o zapachu benzynowym, wrzącym w temp. 80·8°—82°. Kwas azotowy atakuje go łatwo, dając kwas adipinowy. Chlor działa substytucyjnie, wytwarzając jednochlorocykloheksan. Z pośród dalszych pochodnych cykloheksanu na uwagę zasługują związki hydroksylowe. *Cykloheksanol* albo sześciohydrofenol wytwarza się przy przepuszczaniu pary fenolu i wodoru w temp. 140°—160° ponad rozdrobnionym niklem. Cykloheksanol jest płynem bezbarwnym, wrzącym w temp. 160·5°.

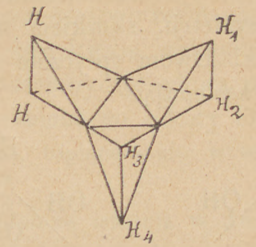
Chinit czyli 1,4 sześciohydro-hydrochinon otrzymano przy redukcji p dwuketoszęściometylenu. Ciało to istnieje w dwóch odmianach steroizomerycznych, jak to wykazały badania Bayera. Stereoizomerja w tym przypadku powoduje się przez stosunki przestrzenne cząsteczek, zupełnie analogiczne do tych, które warunkują izomerję kwasu maleinowego i fumarowego.

Stereoizomerja wspomnianych dwu kwasów powoduje się przypuszczalnie przez tę okoliczność, że dwa atomy węgla złączone ze sobą zapomocą podwójnego wiązania tracą możność zmieniania względem siebie położenia, skutkiem czego rodniki, nasycające pozostałe cztery wolne wartościowości, otrzymują z natury rzeczy również położenia niezmienne, które mogą się różnić w odniesieniu do płaszczyzny, określającej położenie wiązania podwójnego:

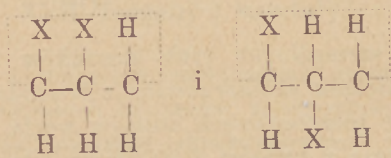


Podobnie jak podwójne wiązanie tak i układy pierścieniowe

nasycone niweczą możliwość zmieniania stosunkowych układów węglowych, o czem poucza schemat trójmetylenu:

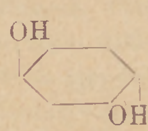


Dwusubstytuowane pochodne trójmetylenu mogą skutkiem tego występować w dwu odmianach izomerycznych, zgodnie z schematami:

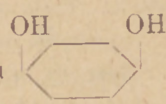


W cząsteczce odpowiadającej schematowi pierwszemu oba substytuenty znajdują się po tej samej stronie płaszczyzny, którą określa położenie trzech atomów węgla. W cząsteczce drugiej oba substytuenty znajdują się z dwu różnych stron tej samej płaszczyzny. Analogicznie rzecz się ma z układem sześciometylenowym i dlatego chinit powinien istnieć w dwóch odmianach, wniosek istotnie przez eksperymenty utrwalony.

Jednemu z nich odpowiada schemat:



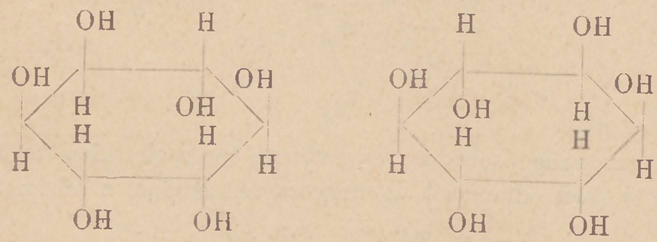
a drugiemu



Pierwszy otrzymał nazwę trans-chinitu, drugi cis-chinitu.

Inozyt czyli sześciohydroksycykloheksan $C_6H_6(OH)_6$ posiada skład taki sam jak heksozy. Nazywano go też dlatego węglowodanem aromatycznym tem bardziej, że posiada i smak słodki. Jest to ciało dosyć rozpowszechnione w organizmach zwierzęcych i roślinnych. Na szczególną uwagę zasługuje fakt, że inozyt skręca płaszczyznę polaryzowanego światła, pomimo że cząsteczka nie zawiera atomu węgla asymetrycznego. Istnieją przytem cztery odmiany inozytu, jedna prawoskrętna, druga lewoskrętna, trzecia racemiczna i czwarta

nie dająca się rozłożyć na antimery, typu kwasu mezowinnego. Optyczna czynność w tym przypadku powoduje się przez tę okoliczność, że niektóre układy sześciohydroksycykloheksanowe nie posiadają płaszczyzny symetrji, skutkiem szczególnych warunków przestrzennych cząsteczki. Dwom optycznie czynnym inozytom odpowiadają konfiguracje następujące:

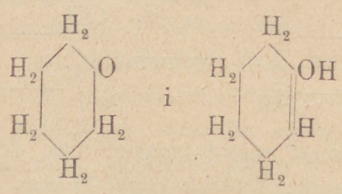


Zrozumienie szczególnych tych stosunków ułatwią znacznie modele takich cząsteczek skonstruowane z tetraedrów, przedstawiających konfiguracje poszczególnych atomów węgla.

Inozyt wytwarza z kwasem fosforowym ester, *fitynę*, zawierającą sześć reszt kw. fosforowego. Fityna odgrywa ważną rolę w przemianie materji u roślin.

Kwercyt jest pięciohydroksy-sześciometylenem $C_6H_7(OH)_5$ może więc być nazwany cykloheksanopentolem. Jest składnikiem żołędzi. Z pośród ketonów pochodzących od sześciometylenu znamy wspomniane już wyżej ketosześciometylen i p-dwuketosześciometylen.

Ketosześciometylen czyli cykloheksanon reagować może w myśl dwu wzorów konstytucyjnych.



jest więc związkiem tautomerycznym.

p-Dwuketosześciometylen, zwany także 1, 4,-cykloheksandionem, zachowuje się jak prawdziwy dwuketon. Z hydroksylaminem daje dwuoksym:

$$HON : C_6H_8 : NOH.$$

Krystalizuje się w białych pryzmach o punkcie topliw. 78°.

Kwas sześciohydrobenzoesowy może być uważany za karbonową pochodną sześciometylenu. Odpowiada mu aldehyd $C_6H_{11}.COH$ otrzymany przez utlenienie alkoholu $C_6H_{11}.CH_2OH$.

Kwas sześciohydrobenzoesowy otrzymano przez redukcję kwasu benzoesowego. Homologi tego kwasu wykryto w nafcie kaukaskiej.

Kwas chinowy jest czterohydroksylową pochodną poprzedniego $C_6H_7COOH(OH)_4$. Wyosobniono go z kory drzewa chinowego; jest ciałem optycznie czynnem, topiącem się w temp. 162°. Przy utlenianiu daje benzochinon.

Kwasy sześciohydroftalowe istnieją w dwóch odmianach stereochemicznych, odróżnianych jako odmiana „cis" i „trans".

XVII. Terpeny i kamfory.

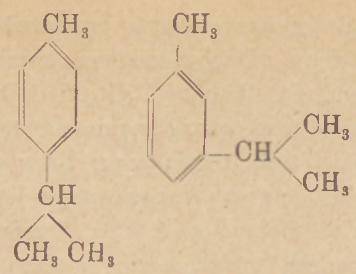
Wśród ciał określanych powyższemi nazwami znajdujemy pochodne uwodorodnionych benzenów. teoretycznie ściśle z omówionemi w poprzednim rozdziale skoordynowane. Ponieważ jednak terpeny i kamfory można postawić w związku specjalnie z uwodorodnionym cymenem czyli p-metylo-izopropylo-benzenem, więc ze względów praktycznych traktowanie ich oddzielne jest wskazane.

Terpenami przyjęto nazywać ciała, których wzór empiryczny jest $C_{10}H_{16}$. Są to związki w państwie roślinnem bardzo rozpowszechnione, a badania nowszych czasów wskazują na to, że pochodne ich także organizmom zwierzęcym nie są obce. W praktyce otrzymuje się terpeny z żywic, przedewszystkiem drzew iglastych, przez destylację. Spokrewnione z niemi są niektóre „olejki eteryczne", zawierające tlenowe pochodne terpenów.

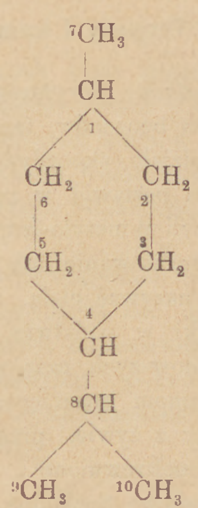
Terpeny dzielą się na dwie wielkie gromady: jednocyklowe i dwucyklowe. Nienasycony charakter terpenów uwidacznia się w ich zdolności tworzenia związków addycyjnych z chlorowcami, chlorowcowodorami, z bezwodnikiem azotowym, chlorkiem nitrozylowym i łatwego polimeryzowania się.

a) Terpeny i kamfory jednocyklowe.

są pochodnemi uwodorodnionemi p-cymenu i meta-cymenu



który stanowi część składową niektórych olejków eterycznych, jak olejku eukaliptusowego. Para-cymen ulega przemianie w sześciohydrocymen, zwany też *mentanem*, przy przepuszczaniu pary jego wraz z wodorem ponad rozgrzanym rozdrobnionym niklem:

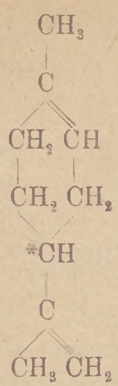


Znane są hydroksylowe pochodne i ketony, zwane kamforami, albowiem kamfora właściwa jest również jak zobaczymy ketonem.

W celu łatwiejszego rozróżniania pochodnych dwu powyższych węglowodorów zgodzono się na numerację atomów wodoru. jak w schemacie podanym, a położenie wiązań podwójnych w ciałach mniej uwodorodnionych oznacza się znakiem △ i liczbą węgla podwójnem wiązaniem obdarzonego (por str. 345).

Dwuhydrocymeny nazwano *mentadienami* a czterohydrocymeny *mentenami*.

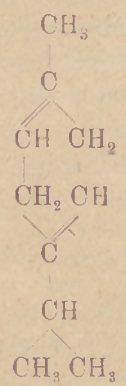
1. **Limoneny** czyli $\triangle^{1, 8}$-mentadieny



istnieją w trzech odmianach optycznie izomerycznych. skutkiem asymetrji węgla czwartego. d-Limonen (karwen, cytren, hesperyden) stanowi część składową olejków otrzymanych ze skórek pomarańczowych lub cytrynowych. l-Limonen wyosobniono z terpentyny zwykłej, otrzymanej przy destylacji żywic drzew iglastych. Oba antimery wrą w temp. 175°. Racemiczny limonen czyli d,l-limonen powstaje przy zmieszaniu równych ilości poprzednich antimerów; wyosobniono go z *Oleum cinae.* Nazywają go też *dwupentenem.*

Limoneny są płynami bezbarwnemi o zapachu cytryn. Skutkiem obecności dwu wiązań podwójnych w ich cząsteczkach mogą się łączyć z dwoma cząsteczkami bromu, dając bromki $C_{10}H_{16}Br_4$.

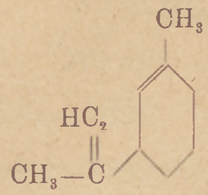
2. **Terpinen $\triangle^{1,4}$-mentadien:**



wykryto w olejku kardamomowym. Otrzymuje się sztucznie z innych terpenów, n. p. dwupentenu, przez gotowanie z rozcieńczonym kwasem siarkowym, przyczem zachodzi zmiana położenia podwójnych wiązań. Terpinen nie jest optycznie czynny; p. w. 179—181°.

3. **Sylwestren**, składnik rosyjskiej i szwedzkiej terpentyny. Terpen ten pochodzi zapewne od m-cymenu, gdyż otrzymano z niego ten węglowodór. P. w. 176°.

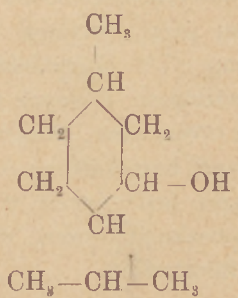
Nadają mu wzór:



a więc 1 — metylo — 5 izopropenylo — △ -6-cykloheksen.

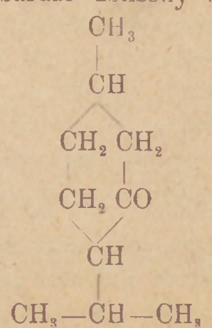
4. **Felandren**, wyosobniony z olejku *Phellandrium aquaticum*, niedostatecznie jeszcze zbadany. Istnieje w dwu odmianach optycznie czynnych.

5. **Mentol** jest jednohydroksylową pochodną mentanu budowy następującej:

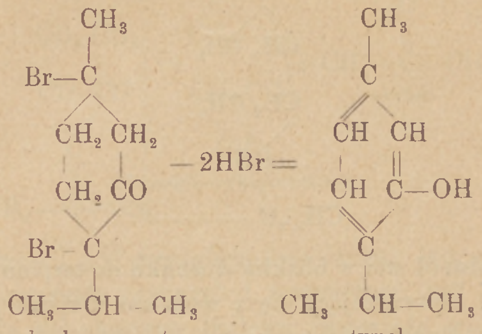


i wchodzi w skład olejku miętowego, który zawdzięcza mu charakterystyczny zapach. Z olejku miętowego otrzymuje się mentol po silnem ochłodzeniu w postaci masy krystalicznej o punkcie topliwości 42°. Ma zastosowanie jako środek antyseptyczny.

Jako drugorzędny alkohol ulega utlenieniu, dając odpowiedni keton zwany *mentonem*, bardzo zbliżony własnościami do kamfory:

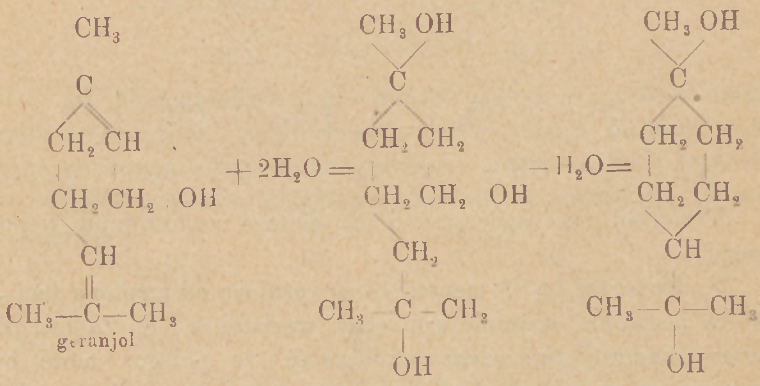


który po bromowaniu i ogrzaniu z chinoliną przeobraża się w pochodną benzenową mianowicie tymol:



dwubromomenton tymol

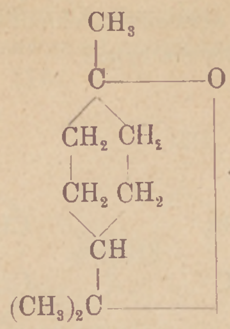
6. **Terpin** czyli 1,8-mentandiol, powstaje w postaci połączenia z wodą przy traktowaniu niektórych terpenów, jak pinenu i dwupentenu zapomocą rozcieńczonych kwasów mineralnych. Sztucznie można otrzymać t. zw. cis-terpin z geranjolu, związku alifatycznego, przez działanie rozcieńczonego kwasu siarkowego:



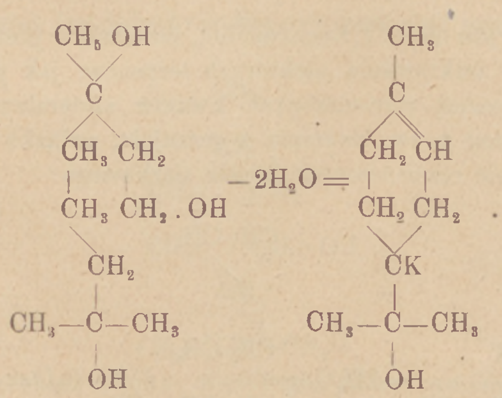
geranjol wodzian terpinu cis-terpin

Obok cis-terpinu poznano izomer geometryczny, wrzący w wyższej temperaturze, zwany trans-terpinem.

Bezwodnikiem niejako cis-terpinu jest *cyneol*, wyosobniony z niektórych olejków eterycznych jak eukaliptusowego. Budowa tego ciała odpowiada przypuszczalnie schematowi następującemu:

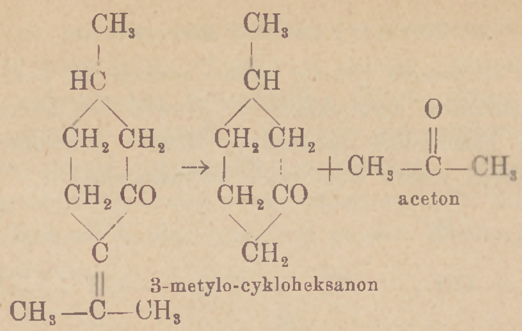


7. **Terpineol** stoi w bliskim stosunku do terpinu, jest pochodną $\triangle^1$ -mentenu, wytwarzający się z wodzianu terpinu przez działanie rozcieńczonego kwasu siarkowego:

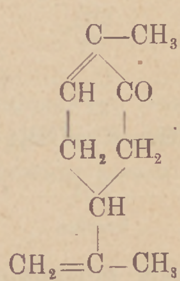


Terpineol ma zapach bzu i ma dlatego zastosowanie w perfumerji.

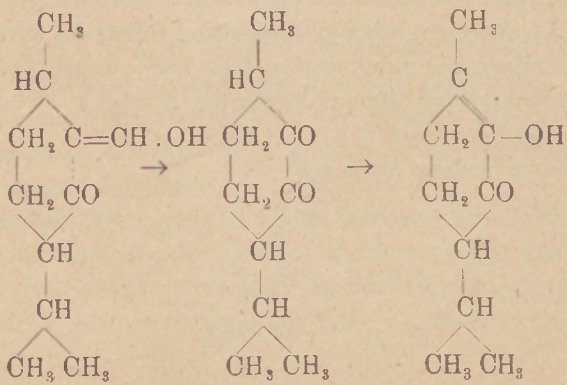
8. **Pulegon** ($\triangle^{4\,(8)}$-menten 3-on) różni się od mentonu tem. że zawiera podwójne wiązanie pomiędzy węglami 4 i 8. Za tak pojmowaną budową przemawia okoliczność, że pulegon może być przemieniony w menton pod wpływem słabych czynników redukcyjnych, że przy ogrzewaniu z wodą pod ciśnieniem rozkłada się, dając aceton i 3-metylocykloheksanon:



9. **Karwon** ($\triangle^{6,8}$ mentadien-2-on) znany jest w trzech odmianach, dwóch optycznie czynnych i racemicznej. Jest głównym składnikiem olejku kminkowego. Budowa odpowiada schematowi:



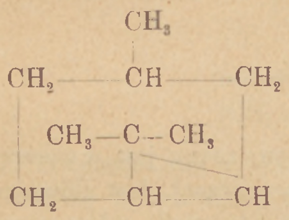
10. **Bukokamfora**. $\triangle^1$-Menten -2-ol-3-on jest składnikiem eterycznego olejku, otrzymanego z drzew rodzaju *Barosma*. Otrzymano go sztucznie z hydroksymetyleno-mentonu, który pod wpływem jonów wodorowych lub hydroksylowych przekształca się w bukokamforę:



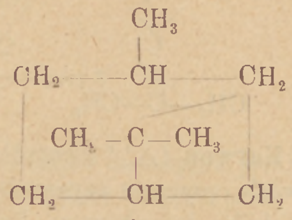
ksymetylenomenton Dwuketon Bukokamfora

b) Terpeny i kamfory dwucyklowe.

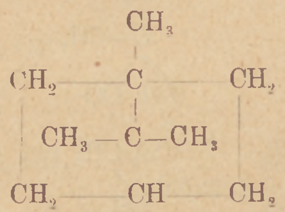
Terpeny omówione poniżej można uważać za pochodne kombinowanych układów dwucyklowych. Dowód ich budowy jest zawiły i zresztą niezupełnie ukończony. Można je uważać za pochodne następujących trzech węglowodorów nasyconych:



karan



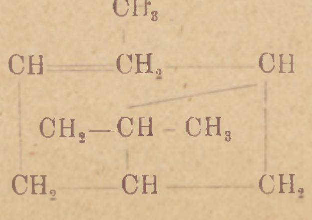
pinan



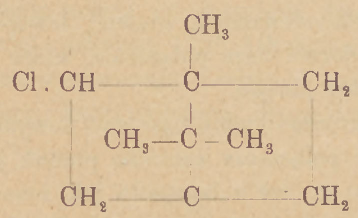
kamfan.

1. **Pinen** jest głównym składnikiem terpentyny zwyczajnej. Terpentynę otrzymuje się z żywicy drzew iglastych, która poddana działaniu przegrzanej pary wodnej rozdziela się na część lotną (terpentynę) i część nielotną (kalafonję). Terpentyna w ten sposób otrzymana nie jest produktem jednolitym i różni się zależnie od pochodzenia żywicy, szczególnie w odniesieniu do własności skręcania płaszczyzny światła polaryzowanego. Podczas gdy terpentyna amerykańska skręca w prawo, terpentyną francuska skręca w lewo. Kalafonja, uboczny produkt przy fabrykacji terpentyny. jest mieszaniną bezwodników skomplikowanych kwasów bliżej niezbadanych, jak *abjetynowego* i t. p.

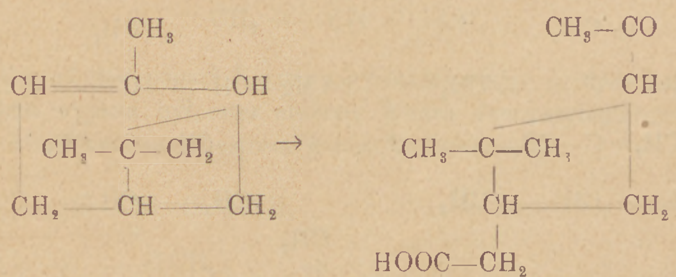
Pinenowi nadano wzór budowy:



Uważa się go więc za pochodną wyżej wspomnianego pinanu. Za obecnością podwójnego wiązania w pinenie przemawia zdolność łączenia się addytywnego z cząsteczką chloru, bromu lub chlorowodoru. W ostatnim przypadku wytwarza się połączenie białe krystaliczne, zewnętrznie przypominające kamforę i dlatego nazwane *sztuczną kamforą*. Cząsteczka owego chlorowodorku pinenowego ma jednak już budowę bardzo różną od pinenu, trzeba ją uważać za pochodną *kamfanu*:



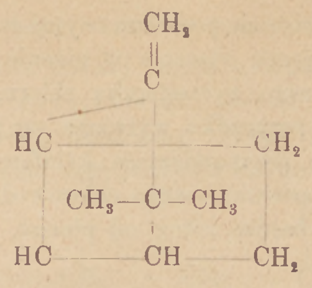
Za obecnością czteroczłonowego pierścienia węglowego w cząsteczce pinenu przemawia głównie badanie budowy jednego z jego produktów utlenienia, mianowicie kwasu *pinonowego*:



Pinen znany jest w trzech odmianach, jednej skręcającej w lewo (z terpentyny francuskiej), drugiej skręcającej w prawo (z terpentyny amerykańskiej) i trzeciej wreszcie otrzymanej sztucznie z produktu, powstającego z pinenu przez działanie chlorku nitrozylowego pod wpływem aniliny.

2. **Kamfen** jest częścią składową szeregu olejków eterycznych, jak cytronelalowego, kamforolowego, ingwerolowego. Budowa tego terpenu nie jest jeszcze wytłumaczona we wszystkich szczegółach.

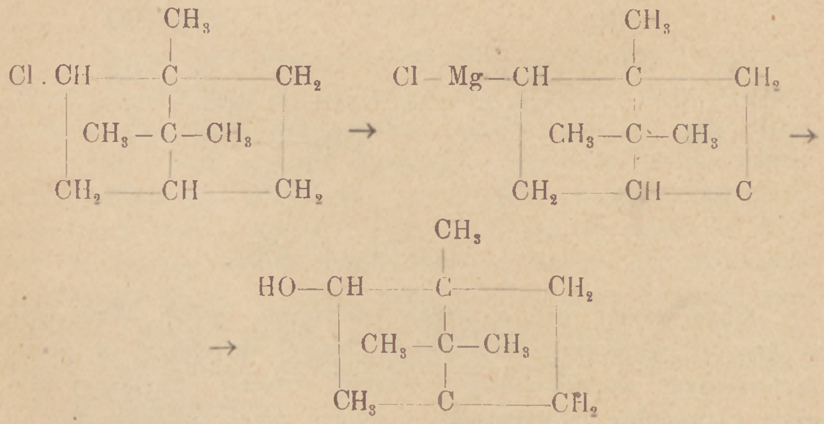
Niektórzy uważają następujący wzór za prawdopodobny:



Znany jest w trzech odmianach, prawo-, lewoskrętnej i optycznie biernej. Z chlorowodorem daje połączenie, które uważają za stereoizomer chlorowodorku pinenu.

3. **Kamfan**, którego budowę podano powyżej, można otrzymać z chlorowodorowego połączenia zarówno pinenu jak kamfenu przez redukcję Otrzymano go też z borneolu jak zobaczymy dalej.

4. **Borneol** jest hydroksylową pochodną kamfanu; można go otrzymać z t. zw. chlorowodorku pinenu, kombinując ten ostatni z magnezem metalicznym i poddając utworzony związek magnezowy działaniu wody:



W naturze odkryto trzy odmiany borneolu, prawo- i lewoskrętny i optycznie bierny. d-Borneol wyosobniono z żywicy drzewa rosnącego na wyspie Borneo, mianowicie z *Dryobalanops Camphora.*

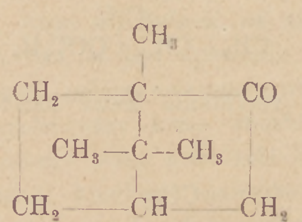
Lewoskrętny borneol i optycznie bierny wyosobniono z olejku baldrianowego. Przez działanie środków utleniających można przemienić borneol w kamforę zwyczajną; przemiana ta polega na przeobrażeniu się układu drugorzędnego alkoholowego w ketonowy.

Borneol jest ciałem białem krystalicznem, topiącem się w temperaturze 203°.

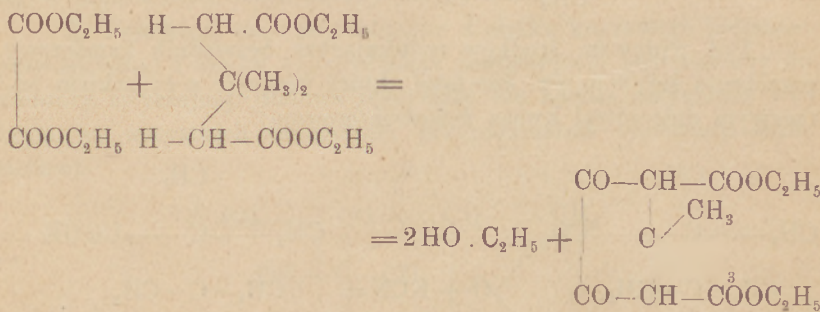
5. Izoborneol, otrzymany z chlorowodorku kamfenu za pośrednictwem związku magnezowego, uchodzi za odmianę stereochemiczną borneolu zwykłego. Topi się on w temp. nieco wyższej niż tamten (212°).

6. Kamfora zwyczajna $C_{10}H_{16}O$ otrzymuje się z drzewa kamforowgo (*Cinnamomum Camphora*), rosnącego głównie na wyspie Formozie. Eksploatacja polega na destylacji drzewa kamforowego w parze wodnej. Punkt topliwości 175°. Alkoholowy roztwór kamfory skręca płaszczyznę polaryzowanego światła w prawo.

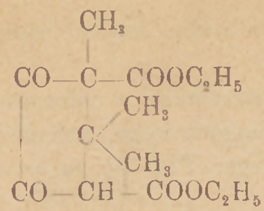
Budowa kamfory, którą wysnuto drogą badań analitycznych, odpowiada schematowi:



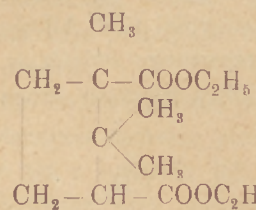
Pogląd ten poparł Komppa uskuteczniając syntezę kamfory. Punktem wyjścia był ester etylowy kwasu dwumetyloglutarowego, który kondensowano z estrem kwasu szczawiowego:



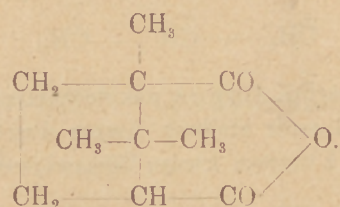
Utworzony produkt kondensacji może ulegać metylowaniu pod wpływem jodku metylowego i metalicznego sodu, wytwarzając wyższy homolog:



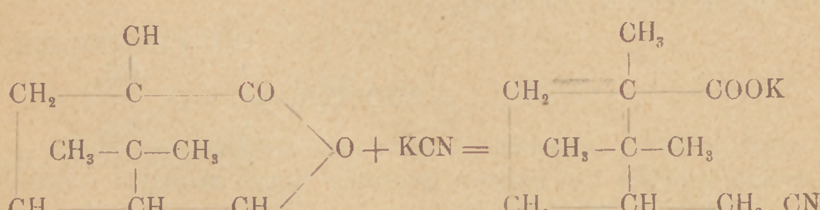
zwany dwuketo-kamforowym kwasem, który pod wpływem środków redukujących przeobraża się w ester kwasu kamforowego:



dający wreszcie po zmydleniu kwas kamforowy względnie jego bezwodnik:

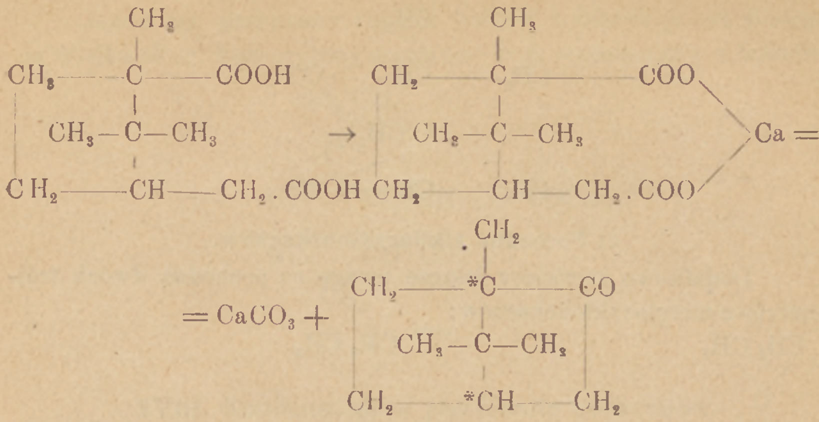


Pod wpływem środków redukujących bezwodnik kamforowy przeobraża się w t. zw. *kamfolid*, który reagując z cyjankiem potasowym daje nitryl kwasu *homokamforowego*:



kamfolid.

Nitryl wreszcie zmydlony daje kwas homokamforowy, którego sól wapniowa daje przy destylacji kamforę:

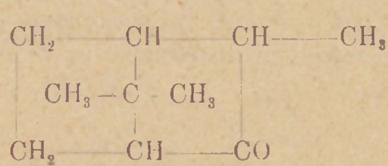


kamfora.

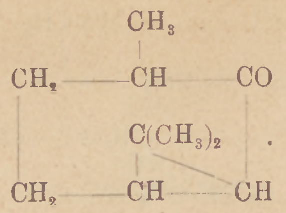
Produkt sztuczny różni się jednak od naturalnego, jak można się było spodziewać, tem, że jest optycznie bierny, podczas gdy tamten skręca płaszczyznę polaryzowanego światła w prawo. Podobnie różni się też syntetyczny kwas kamforowy od kwasu tej samej budowy, wytworzonego przez utlenienie kamfory.

Oprócz prawoskrętnej kamfory znaleziono też w przyrodzie jej antimer lewoskrętny t. zw. kamforę matricaria, wyosobnioną z olejku *Matricaria Parthenium*. Odmianę racemiczną kamfory otrzymuje się po zmieszaniu obu antimerów. Pod wpływem środków redukujących wszystkie trzy odmiany kamfory przeobrażają się w odpowiednie borneole.

7. **Fenchon**, ciało wyosobnione z olejku koprowego (odmiana prawoskrętna) i olejku tuji (odmiana lewoskrętna) jest podobny do kamfory zwyczajnej. Budowa tego ciała nie została dotychczas wykryta we wszystkich szczegółach, przypuszczalnie odpowiada schematowi:

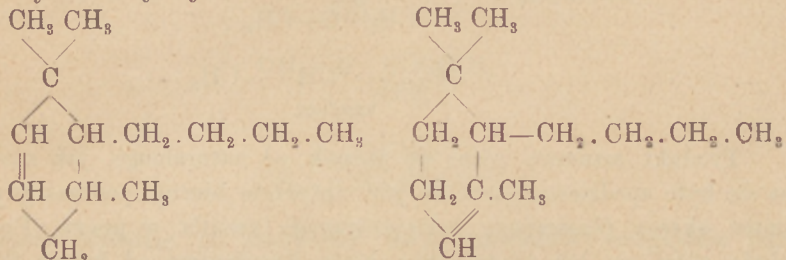


8. **Karon** wreszcie jest ketonem hipotetycznego węglowodoru nasyconego, karanu. Otrzymano go z bromowodorowego połączenia dwuhydrokarwonu przez działanie alkoholowego roztworu wodzianu potasowego. Nadają mu wzór:

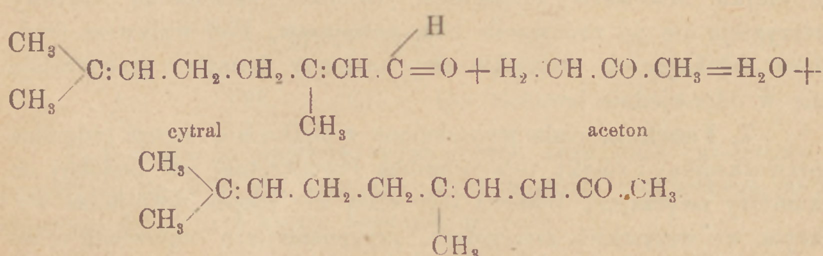


c) Pochodne alkilocykloheksenów.

Dodatkowo zwrócimy jeszcze uwagę na pochodną dwóch trójmetylo-n-metylocykloheksenów:

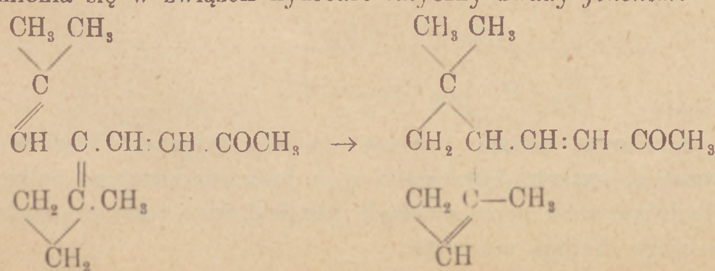


które odznaczają się nader przyjemnym zapachem i są ketonami. Jeden z nich otrzymano sztucznie z cytralu, który kondensuje się z acetonem w obecności wodorotlenku barowego dając t. zw. *pseudojonon*:

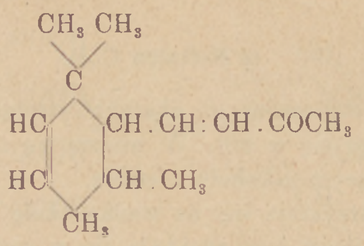


pseudojonon

Pseudojonon pod wpływem rozcieńczonego kwasu siarkowego przemienia się w związek hydroaromatyczny zwany *jononem*:



Jonon ma przyjemny zapach fiołków i fabrykuje się dlatego na wielką skalę. Izomeryczny z nim jest *iron*, wyosobniony z fiołków:



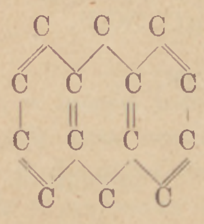
iron.

XVIII. Kondensowane pierścienie benzenowe.

W jednym z poprzednich rozdziałów omówiono węglowodory i ich pochodne, które powstawały przez kombinowanie z sobą dwóch układów benzenowych za pośrednictwem jednostki wartościowości dwu atomów węgla, należących do dwu różnych pierścieni. Do pewnego stopnia analogicznemi do tamtych są węglowodory omawiane w rozdziale niniejszym. Szkielet węglowy ich cząsteczek jest złożony z dwu lub więcej pierścieni sześcioczłonowych węglowych, przyczem dwa atomy węgla są częścią składową jednocześnie dwu pierścieni. Najprostszym szkieletem tego rodzaju jest naftalenowy:



W szkielecie antracenowym mamy trzy pierścienie benzenowe w ten sposób skondensowane:



Odpowiednie węglowodory, znalezione w wysoko wrzących

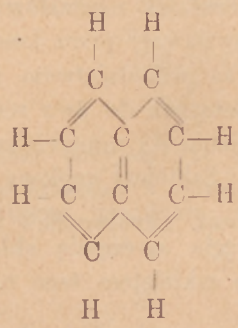
frakcjach smoły węgla kamiennego, odgrywają niezwykle ważną rolę w wielkim przemyśle organicznym.

a) Naftalen $C_{10}H_8$.

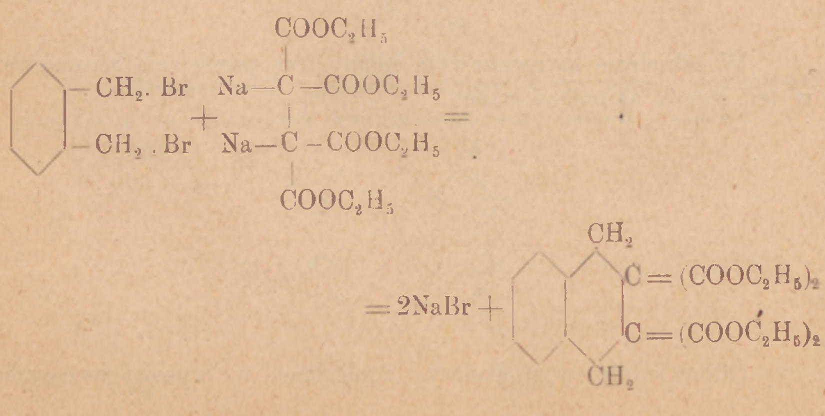
jest ciałem krystalicznem o charakterystycznym zapachu; wre w temp 218° topi się w 80°. W wodzie się nie rozpuszcza, łatwo natomiast w gorącym alkoholu i eterze.

Naftalen otrzymuje się na wielką skalę ze smoły węgla kamiennego. Małe ilości jego znajdują się w gazie oświetlającym; od nich zależy w znacznym stopniu siła świecenia gazu.

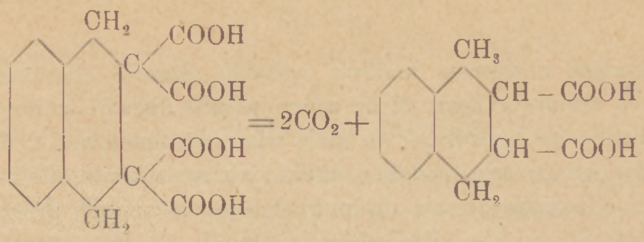
Budowę naftalenu, przedstawioną zapomocą następującego schematu



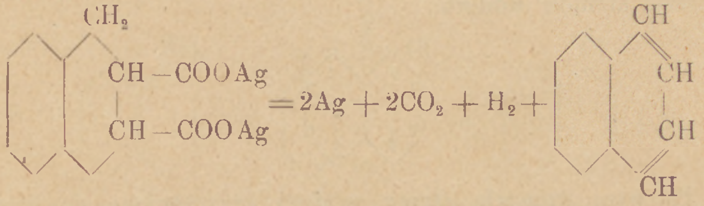
udowodniono zapomocą szeregu reakcyj zarówno analitycznych, jak syntetycznych. Syntezę naftalenu uskuteczniono zapomocą przemian następujących. Bromek o-ksylilenu skombinowano ze związkiem sodowym estru czterokarbonowego kwasu etanu:



Wytworzony ester traci po zmydleniu dwie cząsteczki bezwodnika węglowego:

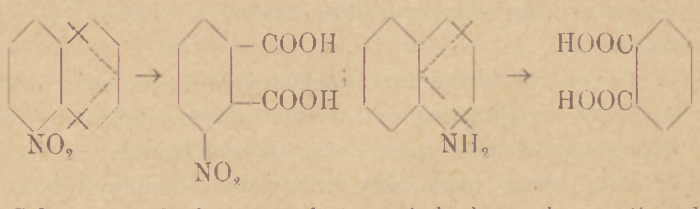


sól zaś srebrowa utworzonego kwasu dwukarbonowego rozkłada się przy ogrzewaniu, oddzielając dwie cząsteczki CO_2 i dwa atomy wodoru i dając przytem naftalen:



Na mocy powyższej syntezy naftalen istotnie należy uważać za pewnego rodzaju orto-dwusubstytuowaną pochodną benzenu, zgodnie z powyżej podanym schematem.

Z pośród reakcyj analitycznych, które prowadzą do tego samego wniosku, szczególnie przekonywujące są następujące: nitro- i aminonaftalin dają przy utlenieniu pochodne benzenowe, znany nam już kwas ftalowy i nitroftalowy. Fakty te dadzą się pogodzić tylko z schematem dyskutowanym:

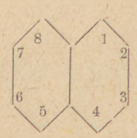


Schemat analogiczny, w którym jednak węgle wspólne dwom pierścieniom zajmują pozycję meta, nie tłumaczyłby, że zarówno nitro- jak aminonaftalin mogą dać układ ftalowego kwasu, zwłaszcza z uwzględnieniem faktu, że w przypadku utleniania aminonaftalenu pierścień, zawierający grupę aminową, uległ destrukcji w zupełności:



Zgodnie z wzorem budowy naftalen okazuje charakter ciała nawskróś aromatycznego. Może zatem ulegać nitracji, sulfonowaniu i t. d. Pochodne hydroksylowe mają własności fenolowe i t. d. Wzór naftalenu ma zresztą podobne braki jak benzenowy Kekulégo. To samo odnosi się zresztą do innnych proponowanych przez Bambergera, Baeyera i Thielego.

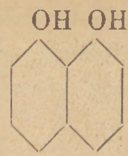
Następstwem szczególnej budowy naftalenu jest własność jego wytwarzania dwu szeregów jednosubstytuowanych pochodnych. Rzut oka na schemat naftalenowy przekona, że możemy w nim rozróżnić dwie serje atomów wodoru:



Pierwszą stanowią atomy wodoru przyczepione do atomów węgla 1. 4. 5. 8, a drugą przyczepione do atomów 2, 3. 6. 7. Atomy pierwszej serji wyróżniają się tem, że stoją w związku z atomami węgla, które sąsiadują bezpośrednio z atomami węgla, będącemi częściami składowemi dwu różnych pierścieni benzenowych. Oznacza się je jako atomy wodoru α, w odróżnieniu od tamtych nazwanych atomami β.

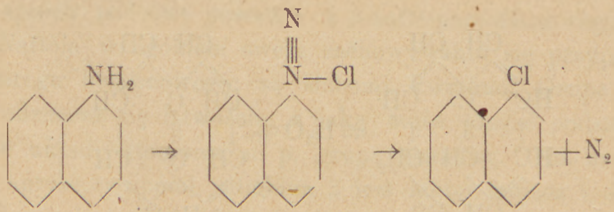
Zaznaczone stosunki powodują też, że ilość dwusubstytuowanych pochodnych naftalenu jest bardzo wielka. W przypadku, gdy oba substytuenty są jednakowe ilość izomerów wynosi 10, gdy są niejednakowe 14.

Co się tyczy odróżniania pochodnych dwusubstytuowanych, to w razie, gdy znajdują się one w tym samym pierścieniu, stosuje się nazwy zapożyczone z szeregu benzenowego. Mówimy zatem o pochodnych orto, meta i para. Gdy substytuenty znajdują się w dwu różnych pierścieniach, najlepiej oznacza się ich położenie zapomocą liczb wyżej podanego schematu naftalenowego. Położenie 1, 8 lub 4, 5 jednocześnie substytuowane określają też nazwą *peri*, n. p. peridwuhydroksynaftalen.

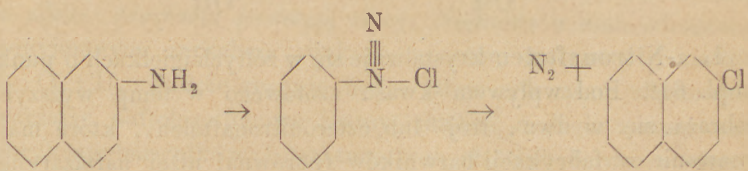


a) Pochodne naftalenu.

Jednosubstytuowane *pochodne chlorowcowe* nie odgrywają większej roli. Pochodne szeregu α, n. p. α-chloronaftalen, otrzymuje się przy bezpośredniem działaniu chloru na naftalen w temp. wrzenia tego ostatniego. Można go też otrzymać z α-aminonaftalenu za pośrednictwem reakcji dwuazonowej:



W podobny sposób otrzymano β-chloronaftalen:



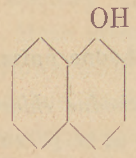
α-Chloronaftalen wre w temp. 263°, β-chloronaftalen w 265°. W temp. zwykłej są ciałami stałemi.

Pod wpływem kwasu azotowego stężonego w temp. zwyczajnej naftalen przeobraża się w *α-nitronaftalen*. Że istotnie substytucji w tym przypadku ulega jeden z atomów wodoru, zajmujący pozycję α, udowodniono w sposób następujący. Produkt nitracji naftalenu poddany redukcji przemienia się w aminonaftalen, ten zaś za pośrednictwem reakcji dwuazonowej może ulec przemianie w hydroksynaftalen:

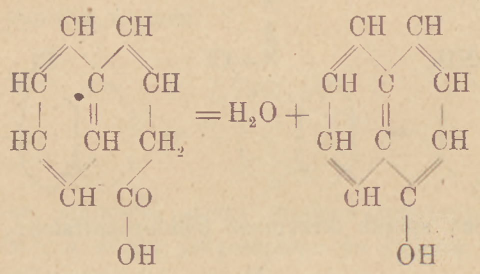
$$C_{10}H_7 . NO_2 \rightarrow C_{10}H_7NH_2 \rightarrow C_{10}H_7\underset{\underset{N}{|||}}{N}-Cl \rightarrow$$

$$\rightarrow C_{10}H_7-N_2-OH \rightarrow C_{10}H_7 . OH + N_2:$$

Wytworzony w ten sposób hydroksynaftalen może być tylko α-hydroksylową pochodną naftalenu, gdyż okazał się identyczny z produktem, któremu na mocy syntezy z pochodnej benzenowej przypisać należy budowę:



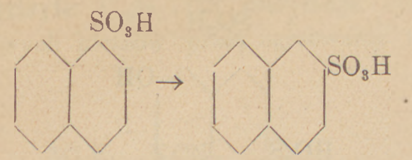
Wspomniana synteza ma za punkt wyjścia kwas feniloizokrotonowy. Kwas ten ogrzany traci cząsteczkę wody i daje α-hydroksynaftalen:



1. α-**Nitronaftalen** krystalizuje się w żółtych igiełkach o punkcie topl. 61°. Pod wpływem kwasu azotowego w temp. wyższych przeobraża się w dwu-, trój- lub czteronitronaftaleny, które mają zastosowanie w fabrykacji barwników (porównaj niżej naftazarynę).

2. β-**Nitronaftalen** otrzymano z β-aminonaftalenu w ten sposób, że wytworzono z niego azotan odpowiedniego związku dwuazonowego, który poddano działaniu tlenku miedziawego. Kryształki o punkcie topliwości 79°.

3. **Kwasy naftaleno-sulfonowe** odgrywają w chemji pochodnych naftalenu niezmiernie ważną rolę. Kwas siarkowy 98% działając na naftalen, wytwarza mieszaninę obu naftalenosulfonowych kwasów. Izomer α powstaje w przeważających ilościach, gdy sulfonowanie odbywa się w temperaturze poniżej 100°, a izomer β w temp. 160°. Na szczególną uwagę zasługuje fakt, że odmiana α przemienia się przy ogrzewaniu z kwasem siarkowym w izomer β. Ma tu więc miejsce wędrówka substytuentu wśród cząsteczki:



Kwasy naftalenosulfonowe łatwo wytwarzają sole i służą przedewszystkiem do otrzymywania odpowiednich hydroksylowych połączeń.

4. **α-Hydroksynaftalen** albo α-naftol powstaje przy stapianiu soli sodowej kwasu α-naftalenosulfonowego z wodzianem potasowym:

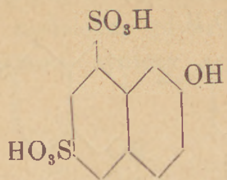
$$C_{10}H_7 . SO_3Na + NaOH = C_{10}H_7OH + Na_2SO_3.$$

W sposób podobny powstaje z β-naftalenosulfonowego kwasu β-naftol. Naftole w ogólnem swem zachowywaniu się przypominają fenole szeregu benzenowego; są słabemi kwasami. Grupa hydroksylowa odznacza się łatwością, z jaką może ulegać podstawieniu przez inne układy atomowe, n. p. grupę aminową. Oba naftole są środkami antyseptycznemi, odmiana β jest mniej trująca i służy do syntezy pewnych środków leczniczych.

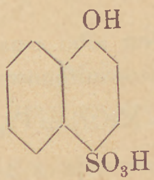
Wodór grupy hydroksylowej naftolów może być podstawiony przez alkile, przyczem powstają etery. Niektóre z nich odznaczają się przyjemnym zapachem, jak n. p. eter metylowy β-naftolu $C_{10}H_7 . O . CH_3$. Naftole reagują nader łatwo z kwasem siarkowym wytwarzając naftolosulfonowe kwasy, mające rozległe zastosowanie w fabrykacji barwników. Literatura tych ciał jest bardzo obszerna, tutaj mogą być tylko uwzględnione najważniejsze. Z pośród jednosulfonowych kwasów β naftolu najważniejsze są 6-sulfonowy i 8-sulfonowy. Pierwszy zwany kwasem Schäffera wytwarza się przy sulfonacji w temp. wyższych (100°), drugi zwany kroceinowym w temp. niskich (około 60°). Kwas Schäffera przeobraża się w dwusulfonowy kwas budowy:



przy dalszej sulfonacji w temp. 100°—210°. W technice zowią go R-kwasem. Kwas zaś kroceinowy daje przy dalszej sulfonacji nadmiarem kwasu siarkowego, w temperaturach nie przewyższających 80°, kwas dwusulfonowy, zwany G-kwasem:



Z pośród sulfonowych kwasów α-naftolu technicznie najważniejszy jest kwas

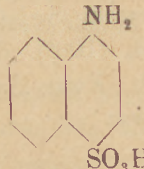


odkryty przez Neville'a i Wintera.

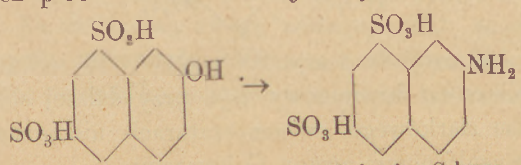
5. **Aminonaftaleny** znane są podobnie jak hydroksylowe pochodne w obu odmianach. *α-Aminonaftalen* zwany też α-naftylaminem otrzymuje się przy redukcji α-nitronaftalenu. Krystalizuje się w białych igłach, łatwo brunatniejących na powietrzu, topiących się w 50°. Chlorek żelazowy zabarwia wodny roztwór α-naftylaminu na błękitno.

6. **β-Aminonaftalen** albo β-naftylamin wytwarzają przez ogrzewanie β-naftolu z wodnym roztworem amonjaku w obecności siarczynu amonowego pod ciśnieniem. Topi się w temp. 112°. W odróżnieniu od α-naftylaminu, który ma zapach przykry, jest bezwonny i nie zabarwia się pod wpływem środków utleniających.

Naftylaminy dają także łatwo sulfonowe kwasy. Do ważniejszych ciał tego rodzaju należy t. zw. *kwas naftionowy*:

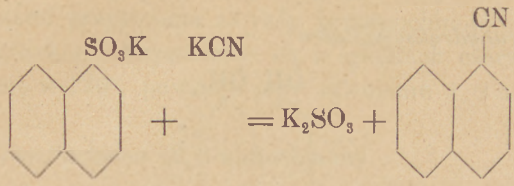


Niektóre naftylamino-sulfonowe kwasy otrzymuje się z naftolosulfonowych przez działanie amonjaku pod ciśnieniem:



naftolo-G-kwas naftylamino-G-kwas.

7. **Naftonitryle** $C_{10}H_7 . CN$ otrzymuje się z odpowiednich naftalenosulfonowych kwasów przez ogrzewanie z cyjankiem potasowym:



α-Naftonitryl wre w temp. 288°, topnieje w 37°; β-naftonitryl wrze w 304°, topnieje w 66°.

8. **Kwasy naftoesowe** $C_{10}H_7 . COOH$ mogą być otrzymywane według kilku metod, wzorowanych na syntezach kwasów organicznych wogóle, a więc przez zmydlanie naftonitrylów, przez stapianie kwasów sulfonowych z mrówczanem sodowym, z bromonaftalenów zapomocą reakcji Grignarda i t. d.

Kwas α-naftoesowy topnieje w temp. 160°, odmiana β w 182°. Obie odmiany rozkładają się przy ogrzewaniu z wodzianem barowym, dając naftalen.

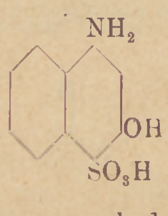
9. **Homologi naftalenu** otrzymuje się w sposób podobny jak homologi benzenu t. j. albo zapomocą metody Fittiga:

$$C_{10}H_7 . Br + BrCH_3 + 2Na = 2NaBr + C_{10}H_7 . CH_3,$$

albo metodą Friedla i Craftsa:

$$C_{10}H_8 + BrCH_3(AlCl_3) = HBr + C_{10}H_7 . CH_3.$$

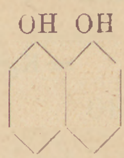
10. **Dwu i wielosubstytuowane pochodne** naftalenu są bardzo liczne; z pośród nich zwrócimy uwagę na *1, 3-dwuhydroksynaftalen* zwany także naftorezorcyną. Naftorezorcynę otrzymano z



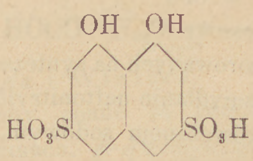
podstawiając grupę aminową przez hydroksylową zapomocą reakcji dwuazonowej i odszczepiając grupę sulfonową przez ogrzewanie z stężonym kwasem solnym.

1, 2 dwuhydroksynaftalen i *1, 4 dwuhydroksynaftalen* otrzymano przez redukcję odpowiednich naftochinonów (por. niżej). Czynnikami redukcyjnemi może być cynk i kwas solny, jodowodór lub kwas siarkawy.

Peri-dwuhydroksynaftalen

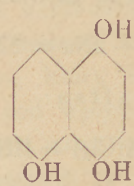


odgrywa ważną rolę w postaci dwusulfonowego kwasu



zwanego kwasem *chromotropowym*, który stosowany bywa do fabrykacji barwników azowych.

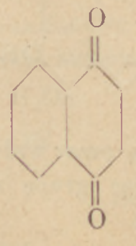
Interesujące są też *trójhydroksynaftaleny*, *α-* i *β*-hydrojuglony, spotykane w zielonych powłokach niedojrzałych orzechów włoskich (*Juglans regia*). *α*-Hydrojuglon



powstaje także przez redukcję *juglonu* (por niżej). O niektórych, innych pochodnych wielosubstytuowanych naftalenu jest jeszcze mowa w rozdziale o barwnikach azowych.

11. Naftochinony są ciałami zbudowanemi w zasadzie analogicznie, jak benzenochinon.

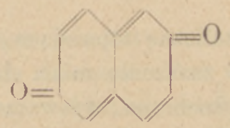
α-Naftochinon:



otrzymuje się przy utlenianiu naftalenu albo lepiej niektórych p-dwupodstawionych pochodnych, jak 1, 4-aminonaftolu. α-Naftochinon krystalizuje się w postaci żółtych igiełek o punkcie topliw. 125° i własnościami przypomina zwykły benzenochinon.

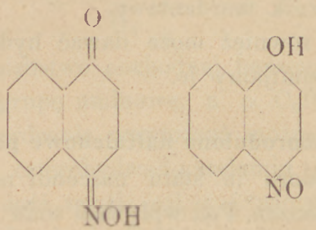
β *Naftochinon* krystalizuje się w igiełkach czerwonych, rozkładających się w 120°; powstaje przy utlenieniu 1, 2 amino-hydroksynaftalenu

Amfi-naftochinon (2, 6-naftochinon).

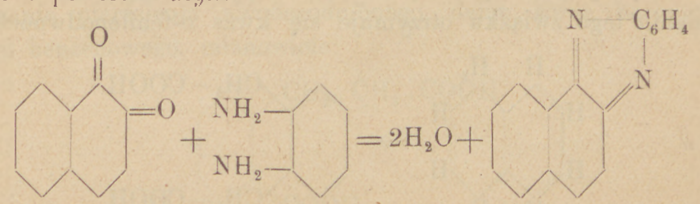


wytwarza się przy utlenianiu 2,6-dwuhydroksynaftalenu w roztworze benzenowym nadtlenkiem ołowiu. Ma barwę czerwoną i z pośród naftochinonów najwięcej jest zbliżony do benzenochinonu (por. str. 307) do którego rozkładem wiązań podwójnych węglowych w stosunku do grup CO jest najwięcej podobny.

Naftochinony reagują z hydroksylaminem, dając jedno- i dwuoksymy. Szczególnie ciekawe są jednooksymy, które można otrzymać także przez działanie kwasu azotawego na naftole. Zgodnie z tem naftochinonojednooksymy zachowują się zarówno jak nitrozo-ciała i oksymy jednocześnie, t. j. są ciałami tautomerycznemi:

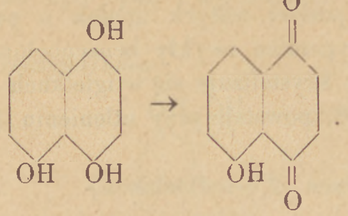


β-Naftochinon jako o-dwuketon reaguje z o-fenilenodwuaminem, dając odpowiedni *azyn*:



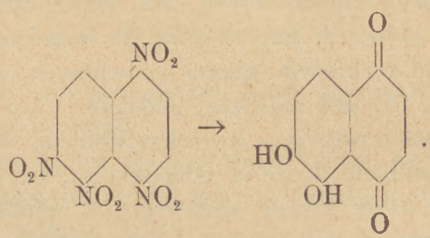
12. Hydroksynaftochinony. Znamy kilka hydroksylowych pochodnych zarówno α- jak β-naftochinonu. Do najciekawszych należy

juglon, wytwarzający się przy utlenianiu 1, 4, 5-trójhydroksynaftalenu



Jest to ciało żółte krystaliczne topniejące w 150—155° C.

Pewne praktyczne znaczenie miała dawniej t. zw. *naftazaryna* czyli dwuhydroksy-α-naftochinon, wytwarzająca się przy ogrzewaniu 1, 4. 5, 6-czteronitronaftalenu z kwasem siarkowym i czynnnikami redukującemi:

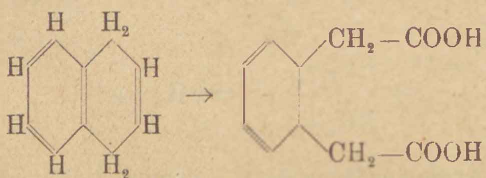


Ciało to przypomina budową alizarynę, pochodną antracenu i było stosowane jako barwnik mordantowy.

β-Naftochinon również może dawać hydroksylowe pochodne; jako mniej ważne pomijamy je.

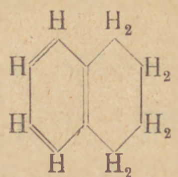
b) Uwodorodnione naftalenowe pochodne.

Względem wodoru in statu nascendi naftalen zachowuje się mniej odpornie niż benzen. Pod wpływem sodu naftalen rozpuszczony we wrzącym alkoholu wchłania dwa atomy wodoru, przyczem wytwarza się α_1-α_2-*dwuhydronaftalen*, co wypływa z faktu, że przy utlenianiu tego związku otrzymuje się kwas o-fenilenodwuoctowy:



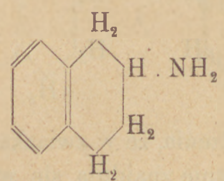
Dwuhydronaftalen zachowuje się na podobieństwo prawdziwego

związku nienasyconego, n. p. etylenu. Podobnie jak ten ostatni łatwo daje reakcje addycyjne, wytwarzając dwubromową pochodną i t. p. Pod wpływem dalszej redukcji wytwarza się czterohydronaftalen:

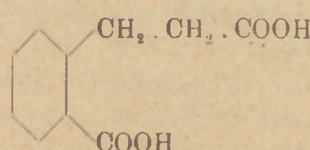


Szczególnie interesujące rezultaty dało zachowanie się naftylaminów do wodoru in statu nascendi. Pod wpływem sodu i alkoholu amylowego naftylaminy wchłaniają cztery atomy wodoru, które wstępują w ten sam układ pierścieniowy. W przypadku α-naftylaminu atomy wodoru wstępują przeważnie w pierścień pozbawiony substytuenta, w razie β-naftylaminu rzecz się ma odwrotnie. Otrzymane w ten sposób czterohydronaftylaminy zachowują się zgoła odmiennie.

Czterohydro-β-naftylamin:

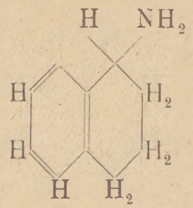


zachowuje się na podobieństwo pochodnej benzenowej, która zawiera w łańcuchu bocznym grupę aminową, n. p. $C_6H_5 . CH_2 . CH_2 . NH_2$. Na poparcie tego twierdzenia przytoczyć można fakty następujące. Z kwasem azotawym czterohydro-β-natylamin nie daje związków dwuazowych, a tylko dość trwałą sól, t. j. azotyn. Sole reagują obojętnie, to znaczy nie ulegają hydrolizie, podczas gdy sole β-naftylaminu oddziaływują kwaśno. Nadmanganian potasowy powoduje rozerwanie pierścienia uwodorodnionego, dając kwas karbonowy szeregu benzenowego, mianowicie:

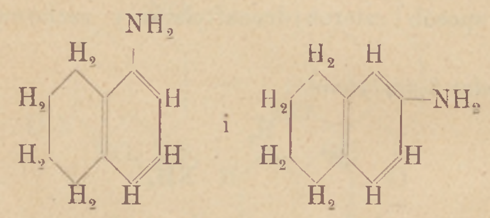


Pragnąc określić charakter związków powstających przez tego

rodzaju uwodorodnienie, nazwano efekt jego *alicyklowym*. Alicyklowych naftylaminów otrzymano dwa, mianowicie obok powyższego izomer α:

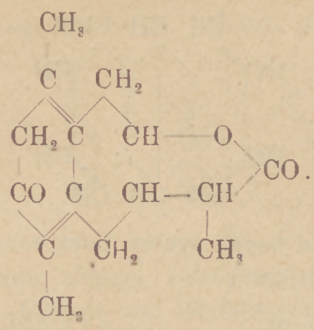


Wprowadzenie wodorów do pierścienia, w którym niema grupy aminowej, nie zmienia tak radykalnie charakteru naftylaminów. Powstające ciała mają własności zwykłych zasad aromatycznych, jak n. p. aniliny. Z tego powodu ten sposób uwodorodniania naftylaminów nazwano *aromatycznym*. Znamy obie możliwe zasady tego rodzaju:

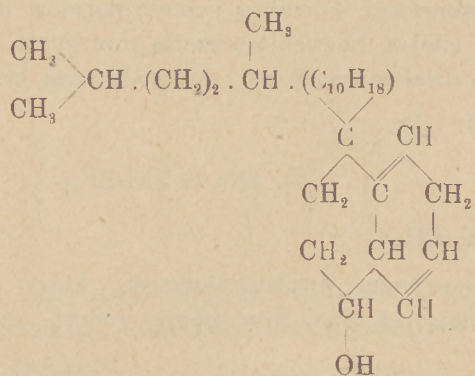


Co się tyczy twierdzenia, że w związkach powyższych wszystkie cztery atomy wodoru istotnie znajdują się w tym samym pierścieniu, to opiera się ono głównie na spostrzeżeniu, że ciała te nie reagują z bromem. Stwierdzono bowiem, że aczkolwiek benzen reakcji addytywnych z bromem nie daje a skutkiem tego musi zawierać podwójne wiązania, które w charakterze swoim nieco są odmienne od zwykłych wiązań podwójnych alifatycznych, to częściowo uwodorodniony benzen, n. p. dwuhydrobenzen, przyłącza brom łatwo, przeobrażając się w związek nasycony, aczkolwiek cyklowy. Gdyby zatem przy redukcji naftylaminów wodory wstępujące rozdzielały się pomiędzy dwa pierścienie, wówczas musiałyby powstać ciała, które wobec bromu zachowałyby się podobnie jak dwuhydrobenzen, t. j. wchłaniały go.

Do uwodorodnionych pochodnych naftalenu należy zapewne *santonina*, czynny składnik *Artemisia Santonica*. Nadają jej następujący wzór:



Podobnie i w *cholesterynie* wzoru $C_{27}H_{45}.OH$ i *kwasach żółciowych* stwierdzono obecność uwodorodnionego układu naftalenowego. Cholesterynie nadają wzór

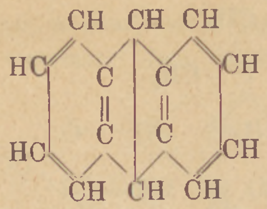


kompleksu $C_{10}H_{18}$ narazie wyjaśnić się nie dało

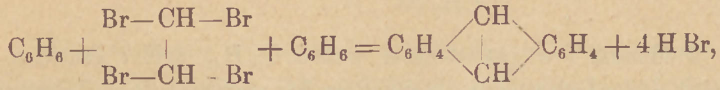
Antracen

znajduje się w najwyżej wrzących frakcjach smoły węgla kamiennego. Dawniej nie umiano go wcale zużytkować, spalano go najwyżej pod kotłami. Gdy jednak stwierdzono, że antracen jest podstawowym węglowodorem barwników korzenia marzany, poświęcono badaniu jego pochodnych dużo pracy, co miało w następstwie nie tylko doniosłe rezultaty teoretyczne, ale i praktyczne

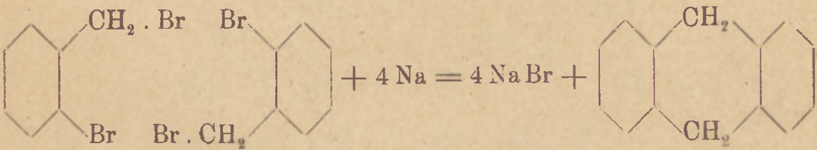
Antracen krystalizuje się w bezbarwnych płytkach fluoryzujących błękitno; topnieje w 213°, a wre w 351°. Z kwasem pikrynowym łączy się, jak wiele węglowodorów, dając igły czerwone składu $C_{14}H_{10}.C_6H_2(NO_2)_3OH$. Budowę antracenu odzwierciadla wzór następujący:



za którym przemawia szereg syntez antracenu. Szczególnie przekonywująca jest następująca:



która udowadnia, że grupa C_2H_2 pośredniczy pomiędzy dwoma układami benzenowemi. Powyższą syntezę dopełnia inna, która rozstrzyga co do miejsc, których się czepia owa grupa pośrednicząca; polega ona na działaniu sodu na o-bromo-bromek benzylu:



wytwarza się przytem dwuhydroantracen, który pod wpływem środków utleniających traci dwa atomy wodoru, przeobrażając się w antracen.

Na uwagę zasługuje fakt, że antracen pod wpływem światła słonecznego przeobraża się w polimer, *dwuantracen*, który w ciemności odtwarza antracen:

$$2\,C_{14}H_{10} \leftrightarrows C_{28}H_{20}$$

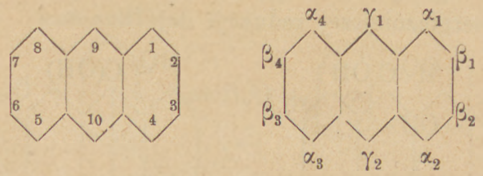
zjawisko to jest przykładem odwracalnej fotochemicznej przemiany.

a) **Pochodne antracenu.**

Wodór in statu nascendi przeobraża antracen w dwuhydroantracen, otrzymany także syntetycznie (por. wyżej). Redukcja zapomocą jodowodoru w obecności czerwonego fosforu prowadzi do sześciohydro- i perhydroantracenu $C_{14}H_{24}$.

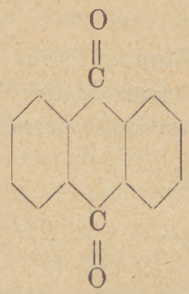
Chemja substytuowanych pochodnych antracenu jest bardzo skomplikowana. Jak łatwo zrozumieć, jednosubstytuowane pochodne istnieć mogą w trzech odmianach. Położenie ich w cząsteczce

antracenu oznacza się zapomocą jednego z dwu następujących schematów:

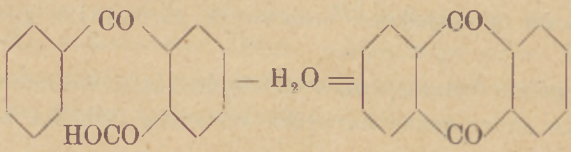


Szczególnie łatwo ulegają substytucji wodory przyczepione do γ atomów węgla. Ulegają one też łatwo odszczepieniu w postaci wody pod wpływem środków utleniających, przyczem wytwarza się jedna z najważniejszych pochodnych antracenu, mianowicie:

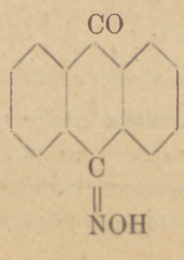
1. Antrachinon



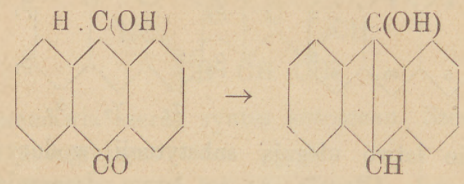
Budowa tego ciała nie ulega wątpliwości, gdyż powstaje też syntetycznie z kwasu o-benzoilo-benzoesowego pod wpływem odwadniających środków:



Antrachinon krystalizuje się w postaci jasno-żółtych igieł, o punkcie topliwości 258°. Z hydroksylaminem reaguje tylko jedna grupa karbonilowa, przyczem powstaje *jednooksym:*

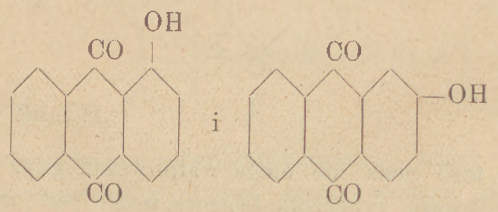


Słabe środki redukujące, jak pyłek cynkowy w obecności wodzianu sodowego, przeobrażają antrachinon w *oksyantranol*, który przy dalszej energiczniejszej redukcji daje *antranol*:



Oksyantranol rozpuszcza się w ługu sodowym z barwą intensywną krwisto-czerwoną, która pod wpływem tlenu powietrza znów niknie z powodu łatwego przeobrażania się hydroksyantranolu w antrachinon.

2. Hydroksyantrachinony. Znane są dwa jednohydroksyantrachinony przewidziane wzorem budowy antrachinonu, mianowicie α-hydroksyantrachinon i β-hydroksyantrachinon:



Można je otrzymać zapomocą kilku metod Najprostsza polega na ogrzewaniu odpowiednich bromowych pochodnych z wodzianem potasowym.

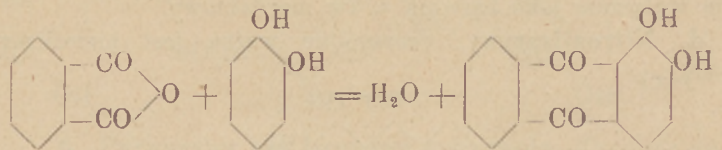
Szczególnie ważne są dwu i wielohydroksyantrachinony, niektóre z nich, jako nader cenne barwniki, wytwarza technika w wielkich ilościach.

3. Alizaryna czyli α_1-β_1-dwuhydroksyantrachinon znajduje się w postaci glikozydu, zwanego kwasem *ruberytrynowym* w korzeniach marzany. Glikozyd ten daje pod wpływem kwasów alizarynę i dwie cząsteczki glikozy:

$$C_{26}H_{28}O_{14} + 2\,H_2O = 2\,C_6H_{12}O_6 + C_{14}H_6O_2(OH)_2.$$

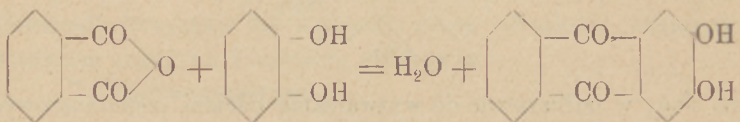
Budowę alizaryny określają następujące fakty. Ciało to można otrzymać sztucznie, ogrzewając bezwodnik ftalowy z pyrokatechiną w obecności kwasu siarkowego. Ponieważ pyrokatechina zawiera grupy hydroksylowe w położeniu orto, więc i w alizarynie muszą

grupy hydroksylowe z sobą sąsiadować. Wobec tego możliwe są tylko dwa następujące schematy odzwierciadlające syntezę alizaryny:



I

i



II

Pomiędzy temi wzorami rozstrzyga badanie zachowania się alizaryny przy nitracji. Kwas azotowy przeobrażą alizarynę w dwie różne *nitroalizaryny*, które zawierają grupę nitrową w tym samym pierścieniu, w którym tkwią grupy hydroksylowe, co wynika z faktu, że obie dają przy utlenieniu kwas ftalowy, względnie jego bezwodnik. Możliwość powstawania dwóch izomerycznych nitroalizaryn tego rodzaju tłumaczy, jak łatwo zrozumieć, tylko wzór pierwszy.

W technice powyższa synteza alizaryny nie może mieć zastosowania, gdyż jest zbyt kosztowna. Stosuje się natomiast następującą. Antracen utlenia się najpierw kwasem chromowym na antrachinon, ten ostatni przeobraża się przez działanie dymiącego kwasu siarkowego w kwas antrachinonosulfonowy, który wreszcie przy stopieniu z wodzianem sodowym daje alizarynę. W reakcji tej ma zatem miejsce nie tylko podstawienie układu sulfonowego przez hydroksylowy, ale jednocześnie utlenienie, którego następstwem jest utworzenie się drugiej grupy hydroksylowej:

$$C_6H_4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle C_6H_3 . SO_3Na + 3\,NaOH + O =$$

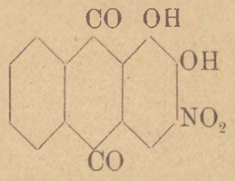
$$= C_6H_4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle C_6H_2\langle{}^{ONa}_{ONa} + Na_2SO_3 + 2\,H_2O.$$

Utlenianie to uskuteczniano dawniej kosztem tlenu powietrza, obecnie dodaje się do stopu z wodzianem sodowym pewną ilość chloranu potasowego.

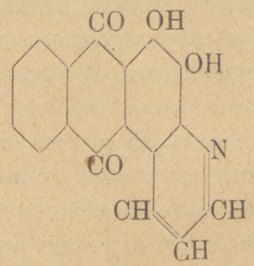
Alizaryna krystalizuje się w czerwonych igiełkach o punkcie topliwości 289°. Rozpuszcza się, choć dosyć trudno, w alkoholu

i eterze. W wodzie się nie rozpuszcza. W ługach rozpuszcza się alizaryna z barwą fioletowo-czerwoną. W farbiarstwie ma zastosowanie wyłącznie jako barwnik t. zw. mordantowy.

4. **Nitroalizaryny.** Szczególnie ważna jest nitroalizaryna budowy:



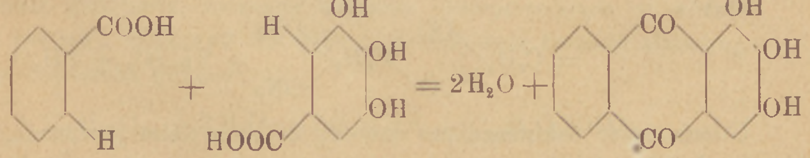
która służy w farbiarstwie do wytwarzania odcieni pomarańczowych. Oprócz tego jest punktem wyjścia w syntezie t. zw. błękitu alizarynowego. któremu nadano wzór:



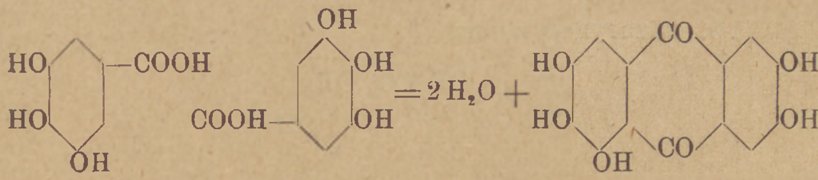
z którego wynika, że ciało to stoi w pewnym stosunku do heterocyklowego układu zwanego chinoliną.

Oprócz alizaryny jeszcze niektóre inne pochodne hydroksylowe antrachinonu mają zastosowanie w farbiarstwie. Otrzymuje się je po części syntetycznie, po części przez utlenianie alizaryny.

5. **Antragalol** jest trójhydroksyantrachinonem. Metoda otrzymywania tego związku polega na ogrzewaniu kwasu benzoesowego z kwasem galusowym w obecności kwasu siarkowego:

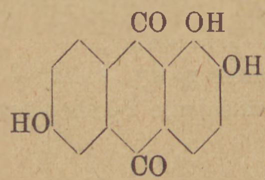


Obok antragalolu wytwarzają się zawsze małe ilości sześciohydroksyantrachinonu, zwanego kwasem rufigalusowym, w wytwarzaniu którego biorą udział dwie cząsteczki kwasu galusowego:



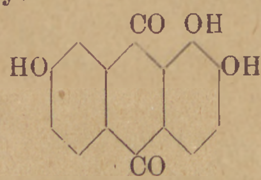
6. **Purpuryna** jest izomerem antragalolu. Znajduje się w marzanie obok alizaryny, prawdopodobnie także w postaci glikozydu. Sztucznie otrzymuje się najlepiej przez utlenienie alizaryny dwutlenkiem manganu i kwasem siarkowym.

7. **Flawopurpuryna**



i

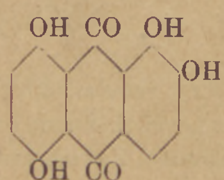
8. **Antrapurpuryna**



mają zastosowanie w farbiarstwie. Otrzymują się przy stapianiu kwasu antrachinonodwusulfonowego z wodzianem sodowym.

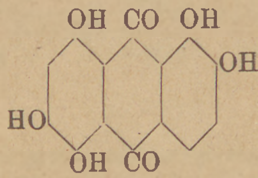
Zwrócimy wreszcie uwagę na kilka wielohydroksylowych pochodnych antracenu, otrzymanych w nowszych czasach, które znalazły w farbiarstwie bardzo rozległe zastosowanie.

9. **Bordo alizarynowe**



otrzymano, utleniając alizarynę w obecności kwasu arsenowego lub borowego kwasem siarkowym, zawierającym 80% SO_3. Kwasy wspomniane esteryfikują grupy hydroksylowe i chronią je przed destrukcyjnem działaniem utlenienia.

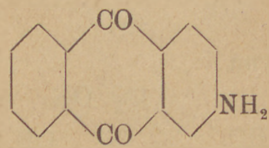
10. Alizarynocyjanina



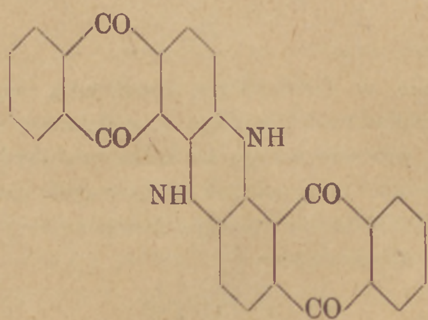
otrzymuje się przy dalszem utlenianiu bordo alizarynowego zapomocą dwutlenku manganu i kwasu siarkowego.

Obok powyższych hydroksyantrachinonów wytwarzają szereg ich sulfonowych kwasów, które mają zastosowanie jako t. zw. barwniki kwaśne w farbowaniu wełny.

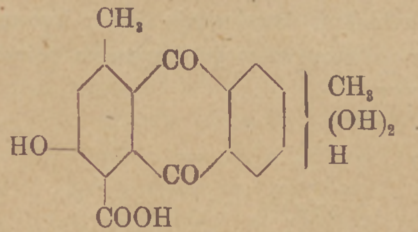
11. Błękit indantrenowy należy do nowszych barwników i otrzymuje się przez utlenienie β-aminoantrachinonu:



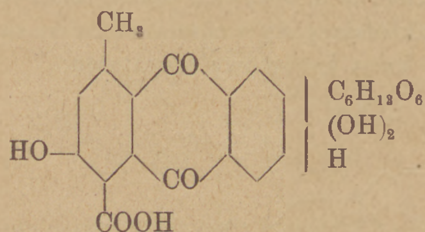
nadają mu wzór:



12. Kwas karminowy, składnik koszenili, jeden z najwięcej cenionych barwników naturalnych okazał się na mocy badań Dimrotha również pochodną antrachinonu. Za tem przemawia budowa *kokcyniny* otrzymanej z kwasu karminowego przez działanie stopionego wodzianu potasowego i *kokcynonu*, powstającego z poprzedniej przez działanie powietrza. Kokcynon daje przy pyrogenicznej redukcji antracen i metyloantracen, a szczegółowe badanie wykazało, że ma budowę:



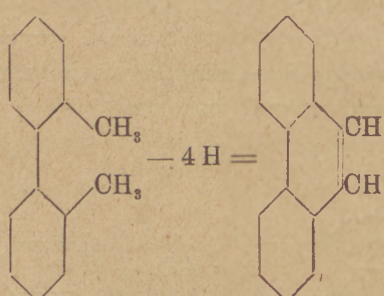
Położenie jednej grupy CH_3, dwóch hydroksylowych i jednego wodoru w pierwszym pierścieniu nie jest jeszcze wyznaczone. Kwas karminowy ma budowę analogiczną jak kokcynon i zawiera zamiast grupy metylowej w pierwszym pierścieniu układ skomplikowany $C_6H_{13}O_6$, którego natura nie została jeszcze wyjaśniona:



c) Fenantren

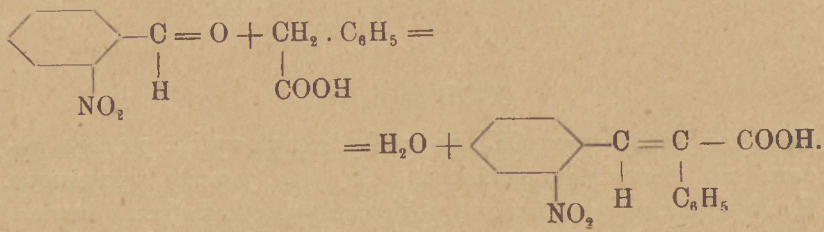
jest izomerem antracenu i również znajduje się w smole węgli kamiennych. Jest to ciało białe, krystalizujące się w płytkach o punkcie topliwości 99°, łatwo rozpuszczalne w eterze i benzenie, trudniej w alkoholu. Roztwory fluoryzują niebieskawo.

Budowę cząsteczkową fenantrenu określają syntezy. Najprostsza polega na działaniu wysokich temperatur na o-dwutolil:

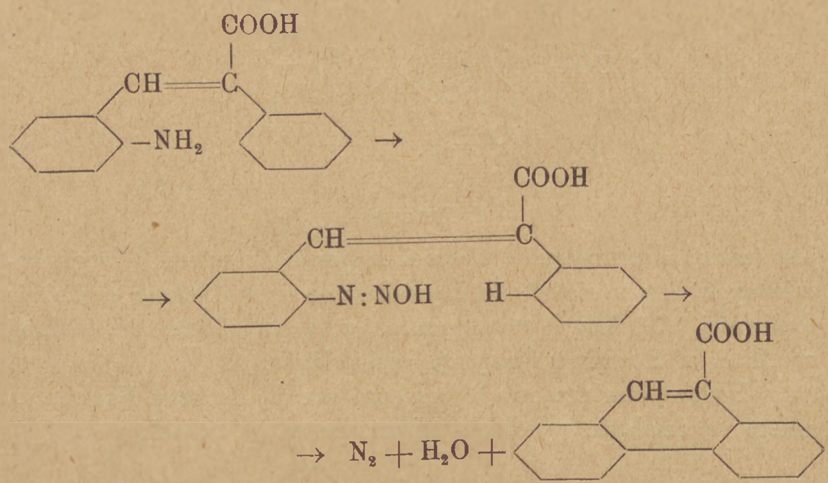


Więcej złożona, lecz odbywająca się w niższych temperaturach, polega na następujących przemianach:

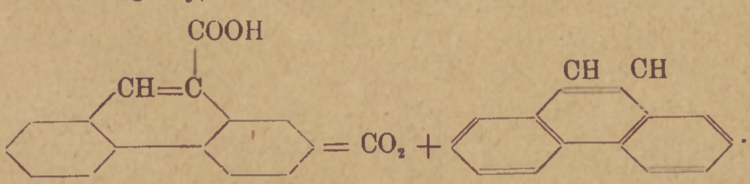
o-Nitrobenzaldehyd kondensuje się z kwasem fenilooctowym w obecności bezwodnika octowego, przyczem powstaje kwas α-fenilo-o-nitrocynamonowy:



Kwas ten poddany redukcji przeobraża się w odpowiedni aminozwiązek, który pod wpływem kwasu azotawego daje związek dwuazonowy, rozkładający się w obecności kwasu siarkowego i pyłku miedziowego na kwas karbonowy fenantrenu:



Kwas karbonowy fenantrenu wreszcie traci przy ogrzewaniu bezwodnik węglowy, tworząc fenantren:



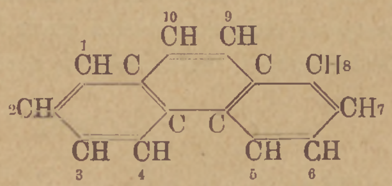
Według powyższego wzoru należy fenantren uważać za pochodną dwufenilu, za czem przemawia też ogólne zachowanie się chemiczne

tego ciała. Układ CH = CH uwidoczniony w powyższym wzorze, wchodzący w skład środkowego pierścienia sześcioczłonowego, różni się zasadniczo od pozostałych układów, formalnie z nim identycznych. Podwójne wiązanie tego układu ulega łatwo rozerwaniu, przyczem powstają pochodne dwufenilu.

Fenantrenowi i jego pochodnym poświęcono w ostatnich czasach dużo badań, gdyż znaleziono, że jeden z ważniejszych alkaloidów roślinnych stoi w związku z układem fenantrenowym.

Pochodne fenantrenu.

W celu odróżniania pochodnych izomerycznych zgodzono się na następującą numerację atomów węgla szkieletu fenantrenowego:



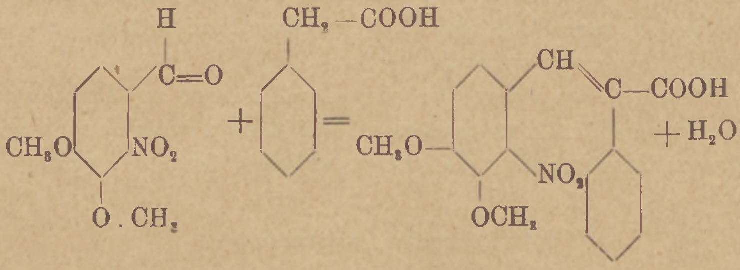
Jednosubstytuowane pochodne fenantrenu mogą występować w pięciu odmianach, zależnie od tego, czy wodór przyczepiony do 1, 2, 3, 4 lub 10 atomu węgla uległ substytucji. Dwusubstytuowane, nie mówiąc już o wielosubstytuowanych pochodnych, mogą tworzyć oczywiście jeszcze większą liczbę izomerów. Ta okoliczność jest powodem, dla którego produkty substytucji fenantrenu są naogół mało zbadane.

1. **Hydroksyfenantreny** są szczególnie ważne. Otrzymano je albo z sulfonowych pochodnych przez stapianie z wodzianem potasowym, albo z aminofenantrenów, albo wreszcie drogą syntetyczną, wzorowaną na powyżej opisanej syntezie fenantrenu z o-nitro-benzoesowego aldehydu. Z pośród *dwuhydroksyfenantrenów* najłatwiej dostępny jest 9.10-dwuhydroksyfenantren, który otrzymuje się, poddając redukcji fenantrenchinon:

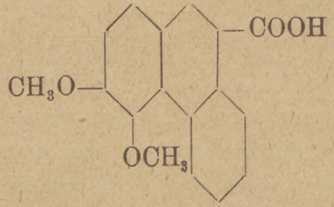
$$\begin{array}{ll} C_6H_4-C{:}O & \qquad C_6H_4-C-OH \\ | \qquad\quad | & \qquad | \qquad\quad \| \\ C_6H_4-C{:}O & \qquad C_6H_4-C-OH \end{array}$$

2. **Morfol** czyli 2,4-dwuhydroksyfenantren, otrzymano przy rozkładzie jodowometylowej pochodnej morfiny. Otrzymano go także syntetycznie, co rozstrzygnęło o jego budowie. Punktem wyjścia

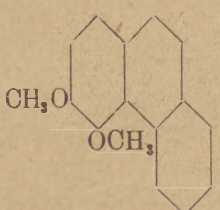
syntezy jest nitrowa pochodna eteru metylowego waniliny; ciało to kondensuje się z kwasem fenilooctowym:



dając pochodną kwasu fenilocynamonowego. W związku tym przemienia się grupę nitrową w aminową, a aminozwiązek poddaje dwuazowaniu, a następnie działaniu miedzi rozdrobnionej, przyczem następuje wydzielenie azotu i zamknięcie się trzeciego pierścienia:

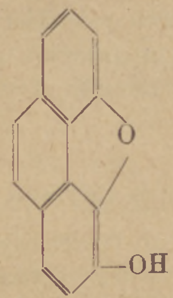


Otrzymany związek traci przy ogrzewaniu bezwodnik węglowy, przeobrażając się w dwumetoksyfenantren, czyli dwumetylomorfol:

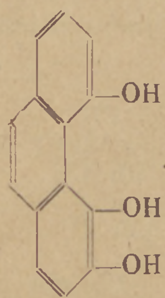


z którego zapomocą ogrzewania z jodowodorem można odszczepić dwie grupy metylowe w postaci jodku metylowego i otrzymać w ten sposób ciało identyczne z morfolem, produktem rozkładu morfiny.

3. **Morfenol** stoi w bliskim stosunku do morfolu i stanowi przypuszczalnie szkielet morfiny i tebainy. Nadano mu wzór następujący:



Pod wpływem wodzianu potasowego w wyższych temperaturach morfenol ulega przemianie w trójhydroksyfenantren:



Badanie tebainy, alkaloidu znajdowanego obok morfiny w opjum, doprowadziło do wniosku, że i ona stoi w bliskim stosunku do hydroksylowych pochodnych fenantrenu.

4. **Fenantrenchinon** jest jedną z najłatwiej dostępnych pochodnych fenantrenu. Wytwarza się przy utlenianiu fenantrenu kwasem chromowym w roztworze kwasu octowego.

Za budową

$$\begin{array}{l} C_6H_4 - C = O \\ \vert \qquad\;\; \vert \\ C_6H_4 - C = O \end{array}$$

przemawia między innemi okoliczność, że reaguje łatwo na podobieństwo α-dwuketonów z o-fenilenodwuaminem, dając fenantrofenazyn:

$$\begin{array}{l} C_6H_4 - CO \\ \vert \qquad\quad \vert \\ C_6H_4 - CO \end{array} + \begin{array}{l} H_2N \\ \\ H_2N \end{array}\!\!> C_6H_4 = 2\,H_2O + \begin{array}{l} C_6H_4 - C = N - \\ \vert \qquad\quad \vert \\ C_6H_4 - C = N - \end{array}$$

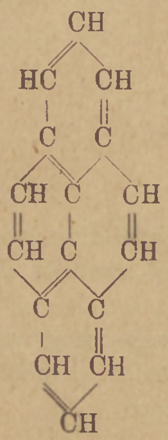


Fenantrenchinon krystalizuje się w pomarańczowych igłach o punkcie topliwości 208°, łatwo rozpuszczalnych w benzenie, trudno w eterze, alkoholu i bezwodnym kwasie octowym. Zapomocą reakcji

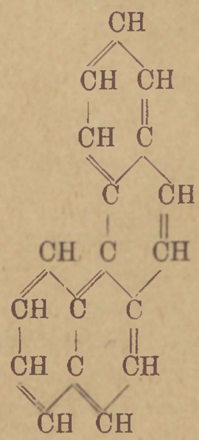
następującej można go łatwo charakteryzować. Roztwór fenantrenchinonu w kwasie octowym zabarwia się pod wpływem toluenu, zawierającego tiotolen. w obecności kwasu siarkowego na błękitno-zielono.

d) Pyren, chryzen i picen.

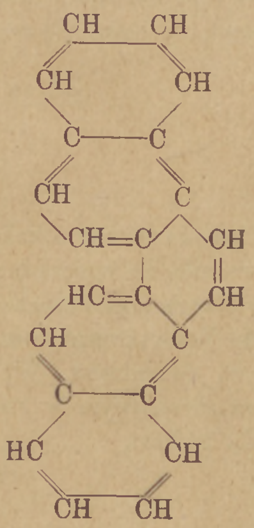
Kondensacje pierścieni benzenowych nie ograniczają się na tworzeniu układów naftalenowego, antracenowego i fenantrenowego. Poznano węglowodory jeszcze więcej skomplikowane, znajdujące się w smole węgla kamiennego, których chemja znajduje się jednak dopiero w pierwszych stadjach badania. Wzory budowy poszczególnych węglowodorów, które niżej podajemy, nie mają jeszcze należytego ugruntowania:



Pyren p. t. 148°.



Chryzen p. t. 250°.

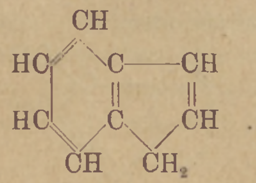


Picen p. t. 364°.

e) Różnopierścieniowe układy kondensowane.

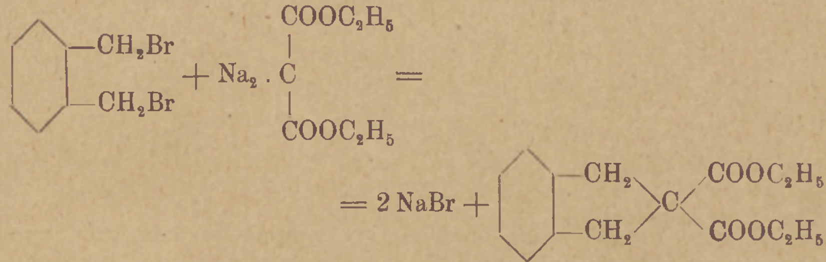
Uwzględnić jeszcze należy węglowodory wielopierścieniowe, które zawierają w cząsteczce nietylko układy benzenowe ale i inne, n. p. mniej członowe, jak pięcio- lub czterowęglowe.

1. Inden może być uważany za kondensowany układ benzenu i cyklopentadienu:

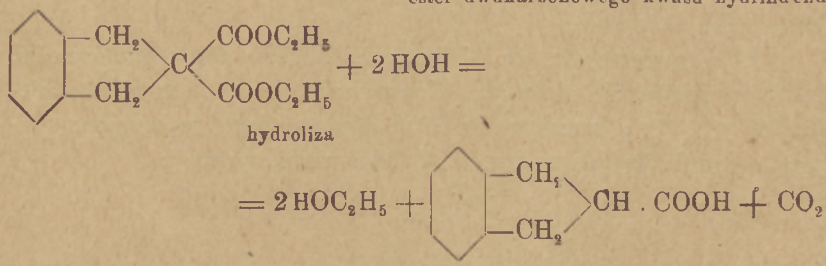


Wyosobniono go ze smoły węgla kamiennego. Olej bezbarwny o p. wrzenia 178°.

Syntetycznie otrzymano go z bromku ksylilenu przez działanie związku sodowego estru malonowego, w myśl następujących reakcyj:

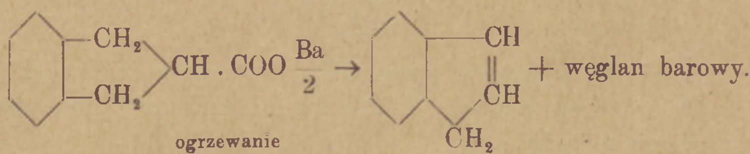


ester dwukarbonowego kwasu hydrindenu



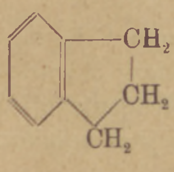
hydroliza

kwas karbonowy hydrindenu.

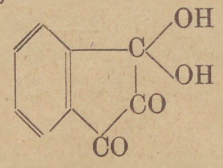


ogrzewanie

Wodory układu CH_2 są bardzo ruchliwe, dzięki temu inden łatwo reaguje z jodkami alkilów, z aldehydami, łatwo się utlenia i polimeryzuje. Pod wpływem wodoru in statu nascendi przemienia się w hydrinden:

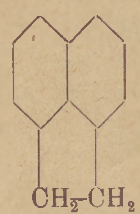


Wodzian trójketohydrindenu:



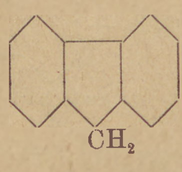
zasługuje na uwagę z tego powodu, że według Ruhemanna daje z wszelkiemi aminokwasami zabarwienie niebieskie.

2. **Acenaften**, albo peri-etylenonaftylen:



znajduje się w smole węgla kamiennego, topnieje w temp. 25°, wre w 277°. Można go otrzymać z α-bromo-etylo-naftalenu przez działanie alkoholanu sodowego.

3. **Fluoren** (por. str. 354) zawdzięcza swą nazwę okoliczności, że fluoryzuje silnie fioletowo. Krystalizuje się w blaszkach topniejących w 113°, a wrzących w 295°. Budowa jego uzasadniona syntezą z dwufenilometanu (str. 354) odpowiada wzorowi:



I tutaj jak w indenie grupa CH_2 odznacza się wielką skłonnością do różnych reakcyj. Z aldehydami zachodzi kondensacja z wydzieleniem wody, n. p.

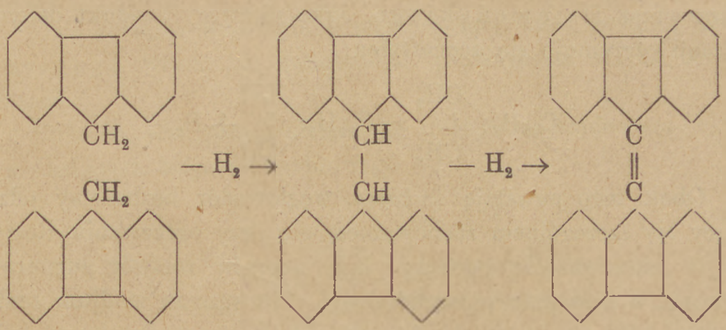
$$\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} \!\!> CH_2 + OCH \,.\, C_6H_5 = H_2O + \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} \!\!> C = CH \,.\, C_6H_5$$

benzylidenofluoren.

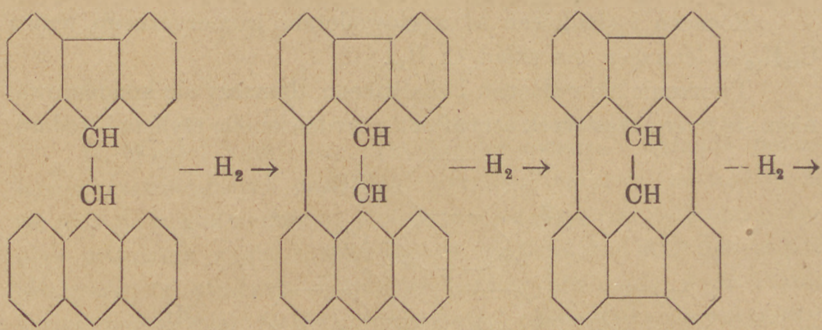
Jeden z wodorów grupy CH_2 może być nadto podstawiony przez atom potasu, co świadczy o kwaśnej jego naturze.

4. **Produkty dehydrogenizacji fluorenu**, badane głównie przez Dziewońskiego i jego uczniów, zasługują na uwagę, gdyż

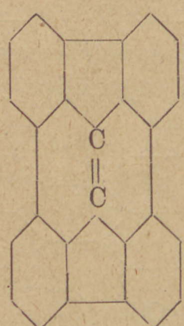
niektóre z nich odznaczają się żywą barwą i silną fluorescencją. Dehydrogenizacja odbywa się podczas przepuszczania pary fluorenu przez silnie ogrzany zwój drutu żelaznego pod zmniejszonem ciśnieniem w nieobecności powietrza. Zachodzące przemiany uwidoczniają schematy następujące:



dwu-bifenilenetan (bezbarwny) — dwu-bifenileneten (pomarańczowo-czerwony)



dwubifenilenetan — dwufluorenilen — dwuhydrorubicen (bezbarwny)



rubicen (rubinowoczerwony).

Otrzymane węglowodory, w których występują niejako „alifa-

tyczne“ podwójne wiązania są zabarwione, w odróżnieniu od bogatszych w wodór, wiązań takich niezawierających.

Wodory „aromatyczne“ łatwo ulegają substytucji, otrzymano związki nitrowe, bromowe i sulfonowe.

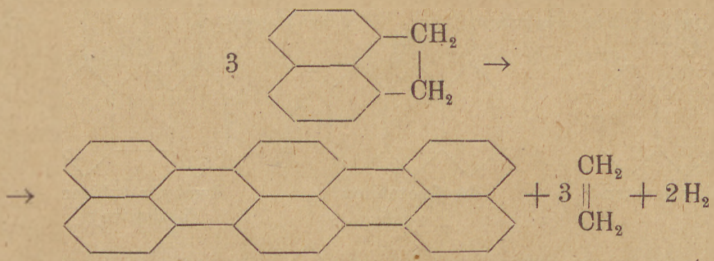
5. **Produkty dehydrogenizacji acenaftenu** były również badane przez D z i e w o ń s k i e g o. Jako pierwszy produkt dehydrogenizacji otrzymuje się acenaftylen:

$$C_{10}H_6\left\langle\begin{matrix}CH_2\\ |\\ CH_2\end{matrix}\right. = C_{10}H_6\left\langle\begin{matrix}CH\\ \|\\ CH\end{matrix}\right. + H_2 .$$

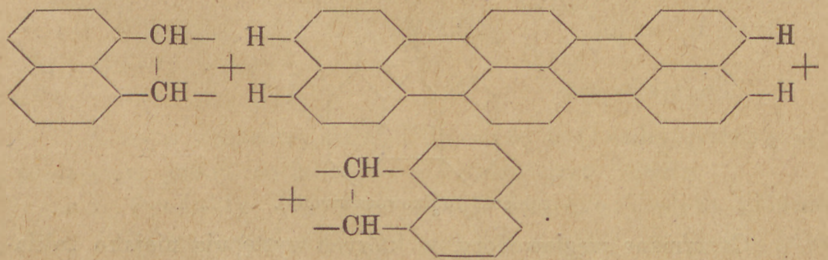
Obok tego powstaje *leukacen*, węglowodór bezbarwny odznaczający się szczególnem zachowaniem się przy ogrzewaniu. Roztwór jego w nitrobenzenie ogrzany daje naprzód roztwór purpurowoczerwony, a następnie pomarańczowy. Pierwszemu stadjum reakcji odpowiada tworzenie się węglowodoru *rodacenu* a drugiemu *chalkacenu*, który z pomiędzy wszystkich jest najtrwalszy.

Rodacen i chalkacen są węglowodorami izomerycznemi wzoru $C_{30}H_{16}$ a leukacen ma skład $C_{54}H_{32}$.

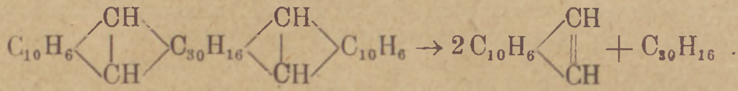
Tworzenie się rodacenu i chalkacenu tłumaczy się kondensowaniem się trzech cząsteczek acenaftenu z wydzieleniem etylenu i wodoru.



Utworzony układ ośmiopierścieniowy kondensuje się jednak natychmiast dalej z dwoma cząsteczkami jednocześnie wytworzonego acenaftylenu dając leukacen:



Późniejsze silne ogrzewanie leukacenu powoduje odszczepienie dwu cząsteczek acenaftylenu, z wytworzeniem rodacenu i chalkacenu:

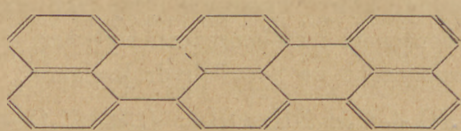


Dwa ostatnio wspomniane węglowodory mają według Dziewońskiego różnić się położeniem podwójnych wiązań w pierścieniach.

Rodacen jest przedstawicielem trójnaftochinoidowego układu (I) a chalkacen trójnaftalenoidowego (II):



(I)



(II).

6. **Węgiel kamienny.** Do kondensowanych układów benzenowych zawierających dużą ilość pierścieni benzenu zaliczyć może też wypada węgiel kamienny. Zatem przemawiają rezultaty otrzymane przy utlenianiu węgla kamiennego w temperaturze 200^0 tlenem pod ciśnieniem 50 atmosfer. Wśród produktów utlenienia wyosobniono następujące kwasy: mrówkowy, octowy, szczawiowy, bursztynowy, fumarowy, benzoesowy, ftalowy, izoftalowy, tereftalowy, trójmelitowy, trójmezynowy, pyromelitowy, benzenopentakarbonowy i melitowy.

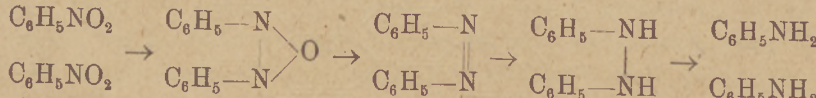
XIX. Związki azowe.

Związkami azowemi nazywają ciała zawierające układ —N:N— w związku z dwoma atomami węgla: C—N:N—C. Najprostszy przedstawiciel tej grupy ciał, azobenzen, otrzymuje się przy redukcji nitrobenzenu. Mechanizm owej redukcji był w ostatnich czasach przedmiotem szczegółowych badań; szczególniej Bamberger położył wielkie zasługi w wyświetleniu go. Zależnie od tego, czy redukcja odbywa się w roczynie kwaśnym, czy alkalicznym, otrzymuje się albo t. zw. jednocząsteczkowe produkty redukcji, albo

dwucząsteczkowe. Stwierdzono mianowicie, że tworzenie się ostatecznego produktu redukcji nitrobenzenu w kwaśnym rozczynie, aniliny, poprzedza powstawanie dwóch innych, mianowicie nitrozobenzenu i β-fenilohydroksylaminu:

$$\underset{\text{nitrobenzen}}{C_6H_5NO_2} \rightarrow \underset{\text{nitrozobenzen}}{C_6H_5NO} \rightarrow \underset{\beta\text{-fenilohydroksylamin}}{C_6H_5\,.\,NH\,.\,OH} \rightarrow \underset{\text{anilina}}{C_6H_5NH_2}$$

W sposób analogiczny odbywa się też redukcja w roztworze alkalicznym, lecz wytworzone produkty reagują z sobą, dając nowe t. zw. dwucząsteczkowe ciała, mianowicie azoksybenzen, azobenzen, hydrazobenzen i wreszcie anilinę:



nitrobenzen azoksybenzen azobenzen hydrazobenzen anilina.

Azoksybenzen, który występuje tutaj jako produkt pośredni pomiędzy nitrobenzenem i azobenzenem, wytwarza się dzięki współdziałaniu nitrozobenzenu na β-fenilohydroksylamin:

$$C_6H_5NO + C_6H_5NH\,.\,OH = (C_6H_5)_2N_2O + H_2O.$$

Podobnie też wykazano, że β-fenilohydroksylamin pod wpływem alkaljów przeobraża się łatwo w azobenzen:

$$2C_6H_5NH\,.\,OH = 2H_2O + C_6H_5\,.\,N_2\,.\,C_6H_5,$$

który się też wytwarza z nitrozobenzenu pod wpływem aniliny:

$$C_6H_5 - NO + H_2N\,.\,C_6H_5 = H_2O + C_6H_5 - N{:}N - C_6H_5.$$

1. **Nitrozobenzen**, którego studjum ułatwiło zrozumienie przebiegu redukcji nitrobenzenu i wogóle nitrowych ciał aromatycznych, otrzymano zapomocą kilku metod. Najstarsza polega na utlenianiu β-fenilohydroksylaminu zapomocą dwuchromianu potasowego i kwasu siarkowego; najlepsza zaś polega na utlenianiu aniliny zapomocą t. zw. kwasu persulfonowego. Nitrozobenzen krystalizuje się w bezbarwnych igiełkach o punkcie topliw. 68°; w stanie płynnym ma barwę zieloną i odznacza się silnym zapachem.

2. **β-Fenilohydroksylamin** otrzymuje się z nitrobenzenu pod wpływem pyłku cynkowego, w obecności chlorku amonowego, albo też przy redukcji elektrolitycznej nitrobenzenu, w obecności kwasu octowego i octanu sodowego. Krystalizuje się w białych igiełkach o punkcie topl. 81°. Tlen powietrza przemienia go w azoksybenzen, a pod wpływem kwasów mineralnych daje p-aminofenol.

3. **Azoksybenzen** $\begin{matrix} C_6H_5-N \\ | \\ C_6H_5-N \end{matrix} \!\!>\! O$ otrzymuje się najłatwiej przy gotowaniu nitrobenzenu z metyloalkoholowym roztworem metylanu sodowego, przyczem jako produkt uboczny wytwarza się mrówczan sodowy:

$$4\,C_6H_5\,.\,NO_2 + 3\,CH_3ONa =$$
$$= 2\,C_6H_5 - \underset{\diagdown\ \diagup \atop O}{N - N} - C_6H_5 + 3\,H\,.\,COONa + 3\,H_2O$$

Azoksybenzen krystalizuje się w postaci jasnożółtych igiełek, o punkcie topliwości 36°. Przy ogrzewaniu ze stężonym kwasem siarkowym przekształca się w p-hydroksyazobenzen (por. niżej).

4. **Azobenzen** $C_6H_5\,.\,N_2\,.\,C_6H_5$ krystalizuje się, podobnie jak wogóle azowane węglowodory, łatwo i tworzy pomarańczowo-czerwone kryształy o punkcie topliwości 68°. Są one nadzwyczaj łatwo lotne i mogą być destylowane w parze wodnej, pomimo że azobenzen wre dopiero w temp. 295°. Pod wpływem środków redukcyjnych wiązanie podwójne, istniejące pomiędzy oboma atomami azotu, ulega rozerwaniu, przyczem wytwarza się naprzód hydrazobenzen, a potem anilina. Reakcję tę dają wogóle związki azowe.

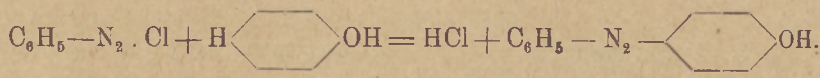
Powyżej opisane sposoby otrzymywania azobenzenu mogą być stosowane także do innych nitrowych pochodnych węglowodorów, przyczem otrzymuje się wyższe homologi. Nitrotolueny dają n. p. dwumetylo-azo-benzeny:

$$CH_3\,.\,C_6H_4\,.\,N_2\,.\,C_6H_4\,.\,CH_3.$$

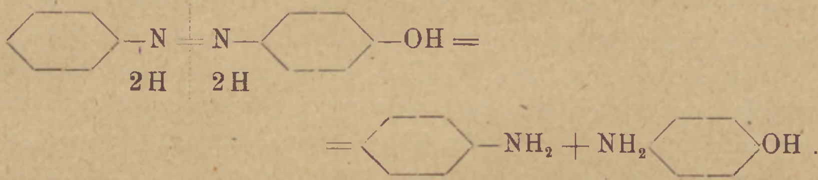
5. **Hydroksyazobenzeny.**

Inne pochodne azobenzenu, w których występują grupy hydroksylowe, aminowe, sulfonowe, karbonowe i t. d. jako substytuenty atomów wodoru jednego lub obu rdzeni benzenowych azobenzenu otrzymuje się zapomocą metody całkiem odmiennej od powyższych. Polega ona na właściwości soli dwuazonowych łączenia się ze związkami hydroksylowemi lub aminowemi aromatycznemi w roztworze alkalicznym lub kwaśnym. Sole dwuazonowe ulegają przytem najpierw przemianie w syn-dwuazozwiązki (por. str. 265).

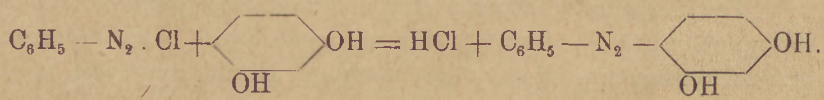
Typową reakcją tego rodzaju jest tworzenie się p-hydroksyazobenzenu z fenolu i chlorku dwuazonowego benzenu względnie chlorku syn-dwuazobenzenu, którą ilustruje równanie następujące:



Reakcja odbywa się niemal momentalnie w obecności wolnych alkaljów. Za budową wyżej podaną wytworzonego ciała, to znaczy za poglądem, iż grupa N_2 łączy się z drugim pierścieniem benzenowym istotnie w para-pozycji względem grupy hydroksylowej, przemawia wynik studjów produktów redukcji utworzonego związku azowego. Podczas redukcji intensywnej zapomocą kwasu solnego i cynku barwa początkowo pomarańczowa znika, otrzymuje się płyn bezbarwny, z którego można wyosobnić chlorowodorki aniliny i p-aminofenolu, zgodnie z schematem następującym:



W analogiczny sposób zachodzi reakcja z dwuhydroksybenzenami, z pośród których najłatwiej reaguje rezorcyna. I w tym przypadku grupa azowa przyczepia się do drugiego układu benzenowego w pozycji para względem jednej z grup hydroksylowych:

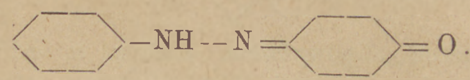


Para-dwuhydroksybenzen i pyrokatechina łączą się z dwuazozwiązkami trudniej i tylko w bardzo stężonych, o ile możności obojętnych roztworach.

Technika wytwarzania zapomocą opisanej metody hydroksyazobenzenów jest naogół bardzo prosta.

Kwaśny roztwór aniliny lub innej pierwszorzędnej zasady aromatycznej, jak toluidyny, naftylaminu i t. p., ochładza się poniżej 5^0 i stopniowo dodaje równocząsteczkową ilość azotynu sodowego w celu zdwuazowania zasady. Otrzymany w ten sposób roztwór dwuazozwiązku wlewa się stopniowo do również chłodzonego alkalicznego roztworu hydroksylowego ciała. Utworzony hydroksyazozwiązek pozostaje w razie obecności znacznego nadmiaru alkaljów w roztworze i może być wydzielony w stanie wolnym przez dodanie kwasu mineralnego lub octowego.

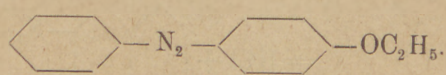
Hydroksyazozwiązki należą do ciał tautomerycznych, to znaczy mogą reagować w myśl dwu wzorów konstytucyjnych, mianowicie albo wyżej podanego hydroksyazowego albo w myśl hydrazonowego:

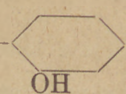


Według tego ostatniego wzoru należy zatem hydroksyazobenzen uważać za fenilohydrazon benzochinonu. Zgodnie z tem, przez kombinowanie fenilohydrazynu z benzenochinonem, otrzymuje się istotnie ciało identyczne z p-hydroksyazobenzenem, otrzymanym z fenolu przez działanie wodzianu dwuazobenzenu.

Poniżej podajemy własności niektórych ważniejszych hydroksyazozwiązków.

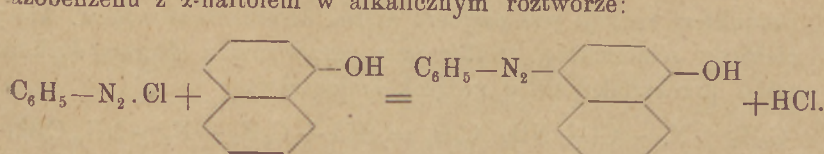
Para-hydroksyazobenzen krystalizuje się w igiełkach pomarańczowych o punkcie topliwości 148°, bardzo trudno rozpuszczalnych w wodzie. Pod wpływem jodku etylu w obecności KOH przemienia się w benzeno-azo-fenetol czyli eter etylowy:



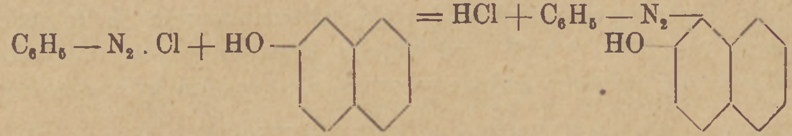
Orto-hydroksyazobenzen $C_6H_5 — N_2—$  powstaje w bardzo małych ilościach obok powyższego przy działaniu wodzianu dwuazobenzenu na fenol w alkalicznym roztworze. Krystalizuje się w pomarańczowych igłach o punkcie topliw. 83°, łatwo lotnych w parze wodnej.

Meta-hydroksyazobenzen otrzymano z odpowiedniego m-aminoazobenzenu, podstawiając grupę aminową przez hydroksylową za pośrednictwem reakcji dwuazonowej.

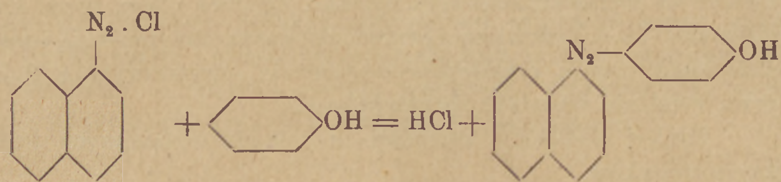
Benzeno-azo-α-naftol otrzymuje się, kombinując chlorek dwuazobenzenu z α-naftolem w alkalicznym roztworze:



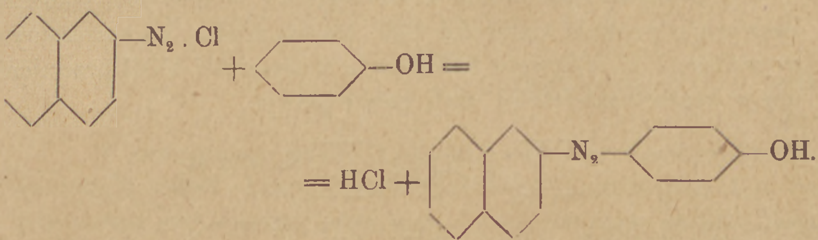
β-Naftol kojarzy się z chlorkiem dwuazobenzenu w ten sposób, że grupa N_2 wstępuje w orto pozycję do grupy hydroksylowej:

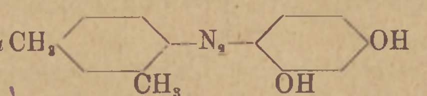


Izomeryczne z powyższemi ciałami są naftaleno-azo-fenole otrzymane przez kombinowanie chlorków dwuazonaftalenów z fenolem w alkalicznym roztworze:



i

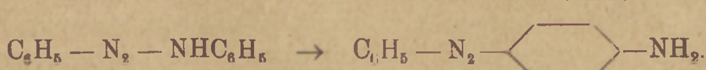


Ksyleno-azo-rezorcyna  otrzymuje się przy kombinowaniu chlorku m-dwuazoksylenu z rezorcyną. Jest to ciało stosowane w barwieniu skór na brunatno i nosi w handlu nazwę „Brunatnego barwnika rezorcynowego".

6. **Amino-azozwiązki** wytwarza się w sposob analogiczny, jak poprzednio opisane hydroksy-azociała. Różnica polega tylko na tem, że zamiast hydroksylowych komponent stosuje się aminowe i że reakcje wykonywa się w słabo kwaśnych roztworach. Pierwszym produktem reakcji jest przytem często *dwuazoaminozwiązek*, który niekiedy samorzutnie, zwykle przy ogrzewaniu z chlorowodorkami zasad przekształca się w związek aminoazowy:

$$C_6H_5 - N_2 - Cl + NH_2 . C_6H_5 = HCl + C_6H_5 - N_2 - NH . C_6H_5$$

dwuazoaminobenzen

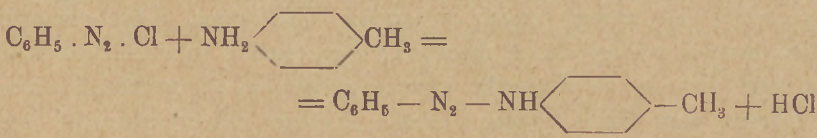


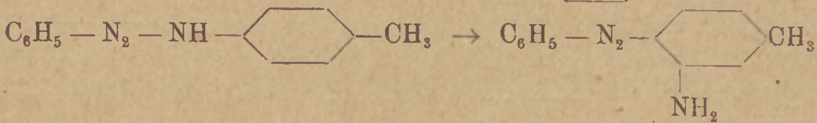
p-aminoazobenzen.

Dwuazoaminobenzen otrzymuje się w stanie czystym najlepiej przez działanie kwasu azotawego na roztwór aniliny w alkoholu, silnie ziębiony. Krystalizuje się w żółtych igiełkach, które eksplodują przy ogrzewaniu.

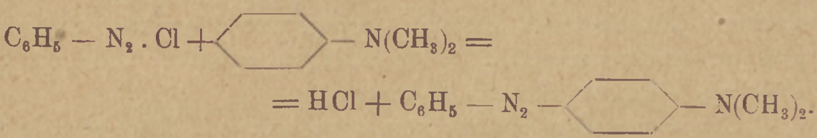
Amino-azo-benzen krystalizuje się w igiełkach lub blaszkach żółtych o punkcie topliwości 127° i jest ciałem bardzo trwałem, dającem się destylować bez rozkładu. Chlorowodorek tworzy stalowo-błękitne igiełki.

Przemiana dwuazoaminozwiązków w aminoazowe odbywa się gładko tylko wówczas, gdy pozycja para względem układu — N_2 — NH — jest wolna. W przeciwnym razie wspomniane przeobrażenie zachodzi z trudnością i otrzymuje się o-amino-azociała, n. p.:





Trzeciorzędne zasady aromatyczne dają z solami dwuazonowemi bezpośrednio aminoazozwiązki, n. p.:



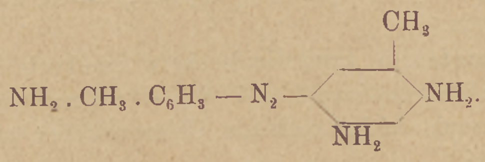
Amino-azo-benzen daje przy redukcji anilinę i para-fenilendwuamin, a dwumetylo-amino-azobenzen, otrzymany według powyższej metody — obok aniliny, dwumetylo-p-fenilendwuamin:



Na faktach tych opiera się właśnie pogląd, dotyczący konstytucji produktów reakcji dwuazonowych soli z aniliną i dwumetyloaniliną.

Dwuaminy aromatyczne także reagują łatwo z solami dwuazonowemi, przyczem nie zauważono powstawania przejściowo dwuazoaminowych ciał. Do najlepiej zbadanych związków tego rodzaju zalicza się *dwuaminoazobenzen*, otrzymany przy kombinowaniu chlorku

dwuazonowego benzenu z m-fenilendwuaminem, i *wezuwinę*, produkt kombinacji chlorku dwuazonowego amino-toluenu z m-toluilendwuaminem:



XX. Teorja barwników.

Ciała zabarwione oddawna zwracały uwagę badaczów; starano się własności barwne tłumaczyć specjalnemi ugrupowaniami atomów, podobnie jak szereg innych własności. Usiłowania dotychczasowe nie zostały wynagrodzone rzeczywiście rzetelnemi wynikami głównie z tego powodu, że własności barwne są cechami odczuwanemi przez badacza zbyt subjektywnie. Ściśle mówiąc należy rozważać nie barwność ciał lecz zdolność absorbowania selekcyjnego pewnych promieni świetlnych; te ciała, które absorbują selekcyjnie promienie świetlne, dla oka ludzkiego dostępne, ujawnią się jako, w potocznem pojmowaniu, zabarwione, te zaś które absorbują promienie nadfiołkowe lub podczerwone okażą się bezbarwnemi. Zaleca się różnic takich nie robić i nazywać ciała zabarwionemi zawsze, gdy powodują absorbcję jakichkolwiek promieni, aczkolwiek z punktu widzenia praktycznego na szczególną uwagę zasługują zwłaszcza takie, które absorbują promienie dla oka dostępne.

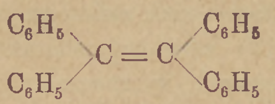
Chromoforami nazywamy kompleksy atomowe, które powodują selekcyjną absorpcję promieni świetlnych, przyczem obecnie głównie ma się na myśli promienie widzialne. Mogą to być samodzielne związki jak n. p. benzen, który absorbuje niektóre promienie nadfiołkowe, albo też grupy atomowe, które w związku z innemi dają ciała absorbujące selekcyjnie. Do takich grup zaliczamy $=C=O$, $=C=S$, $=C=N-$, $-HC=N-$, N—N (z O połączonym z obu N), NO, NO_2, $-N=N-$,

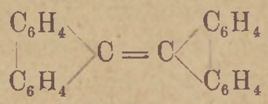
ugrupowania chinoidowe (por. barwniki trójfenilometanowe). Można rozróżniać pomiędzy chromoforami samodzielnemi i niesamodzielnemi. Pierwsze wprowadzone do ciał bezbarwnych powodują selekcyjną absorbcję nawet promieni widzialnych, dając ciała barwne t. zw. *chromogeny*. Do takich należy n. p. grupa nitrowa, która

nawet w związku z metylem daje ciało barwne. Niesamodzielnemi chromoforami nazywamy takie, które dopiero w związku z innemi chromoforowemi grupami powodują widzialną barwność; do takich należy grupa karbonilowa i metynowa. Umiejscowienie tych grup w cząsteczce ma przytem wielkie znaczenie; rozróżniamy *cyklostatyczne* grupy chromoforowe, gdy stanowią część zamkniętego pierścienia i *streptostatyczne* gdy znajdują się poza pierścieniem.

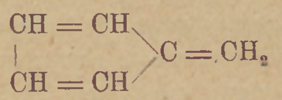
Na szczególną uwagę zasługuje, że grupy chromoforowe są zawsze grupami atomowemi nienasyconemi i że do powstawania barwy widzialnej przyczynia się możliwe skupienie grup chromoforowych.

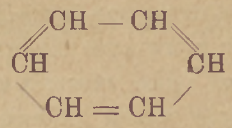
Porównywując n. p. węglowodory zauważymy, że czterofeniloetylen (I) jest bezbarwny, a węglowodór który różni się od niego tylko połączeniem z sobą układów fenilowych jest czerwony (II).


(I) bezbarwny


(II) czerwony.

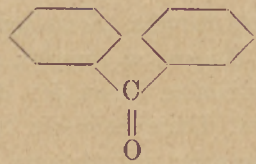
Fulwen jest żółty, podczas gdy jego izomer benzen jest bezbarwny:


żółty

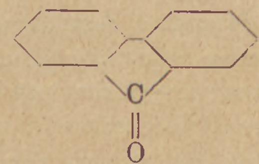

bezbarwny.

Podobnie rzecz się ma z wpływem grup karbonilowych na barwę. Pojedyncza grupa $C=O$ nie jest zdolna powodować zabarwienia. Natomiast dwie w bezpośredniem sąsiedztwie mogą powodować zabarwienie nawet w szeregu związków alifatycznych: dwuacetyl $CH_3 . CO . CO . CH_3$ jest żółty, podczas gdy jego homologi jak $CH_3 . CO . CH_2 . CO . CH_3$ lub $CH_3 . CO . CH_2 . CH_2 . CO . CH_3$ są bezbarwne. Nagromadzenie trzech grup CO obok siebie jak w trójketopentanie $CH_3 . CO . CO . CO . CH_3$ powoduje jeszcze silniejsze zabarwienie; wspomniany związek ma zabarwienie pomarańczowe.

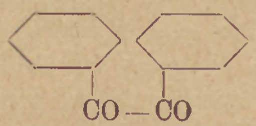
Wpływ „zgęszczenia“ cząsteczki w przypadku chromoforu CO uwidacznia dobrze szereg następujący:



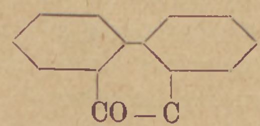
bezbarwny



pomarańczowy



żółty



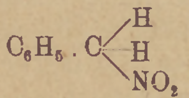
pomarańczowy.

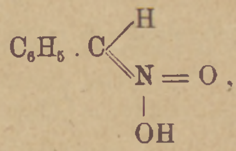
Na barwę chromogenu wpływają w znacznym stopniu grupy t. zw. *auksochromowe*, które nie będąc chromoforami modyfikują zabarwienie. Do grup takich należy w pierwszym rzędzie OH, NH_2, $N(CH_3)_2$, COOH, OH, SO_2, OCH_3. Niektóre z nich, zwłaszcza te które obecnością swoją powodują kwaśny lub zasadowy charakter zabarwionego ciała przemieniają je w barwnik w znaczeniu technicznem, t. j. powodują że ciało zabarwione ma zdolność zabarwienia włókna roślinnego lub zwierzęcego.

Efekt grup auksochromowych uwidacznia się tylko wówczas gdy substytuują one specjalne wodory chromogenu. Do tych ostatnich należą w pierwszym rzędzie związki aromatyczne. Otóż grupa auksochromowa tylko wówczas zmodyfikuje zabarwienie chromogenu, gdy substytuuje wodór rdzenia benzenowego; substytucja wodoru łańcucha bocznego z reguły nie ma żadnego efektu. Powód takiego wpływu grup auksochromowych nie jest należycie wyjaśniony; jedni przypuszczają, że grupy te powodują zmianę w stosunkach wartościowych benzenu, których obecne wzory budową nie umieją odtworzyć, a inni, że pod wpływem grup auksochromowych zachodzą zmiany międzycząsteczkowe wewnątrz całej cząsteczki

Aczkolwiek teorja barwników naogół jest dopiero zapoczątkowana, to jednak nie może już dziś ulegać wątpliwości, że barwa jest istotnie własnością t. zw. konstytucyjną, zależną od specjalnych układów atomowych i że pojawienie się zabarwienia w licznych przypadkach może być uważane za dowód zachodzących zmian międzycząsteczkowych. Dobrym przykładem tych stosunków jest zachowanie się t. zw. nitroparafinów. Ciała te jak $C_6H_5 . CH_2 . NO_2$ albo $C_6H_5CH . (NO_2)_2$ są zdolne do wytwarzania soli, a z faktu że $C_6H_5C(NO_2)_3$ soli nie daje wnioskowano dawniej, że wytwarzanie

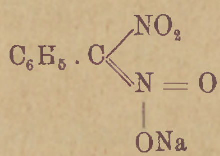
się soli jest następstwem obecności wolnych wodorów w układzie metylenowym (CH_2) lub metynowym (CH). Obecnie zachowanie się nitroparafinów tłumaczymy inaczej. Są to ciała reagujące w myśl dwóch wzorów konstytucyjnych:



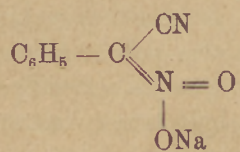


I II

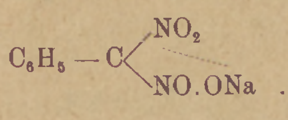
tylko układ II, t. zw. *aci-nitrozwiązek* daje sól C_6H_5 . CH:NOONa a fenilonitrometan zaliczymy do pseudokwasów t. j. ciał, które przekształcając się *stopniowo* w związki zdolne do odszczepienia jonów wodorowych mogą zobojętniać zasady. Zarówno związek I jak i sól II-giego są bezbarwne, natomiast sól dwunitrofenilometanu:



jest zabarwiona na żółto, a ponieważ analogiczny związek, zawierający zamiast grupy NO_2 grupę CN

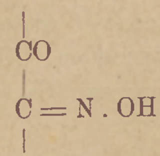


jest bezbarwny, przypuszcza się, że grupa NO_2 bierze jeszcze jakiś udział w tworzeniu barwnej soli, może za pośrednictwem dodatkowej (ubocznej) wartościowości, jak przedstawia wzór następujący:

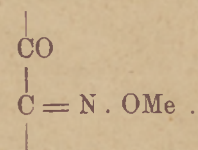


Ciała nieposiadające cech kwaśnych lecz dające pomimo to sole z wodzianami nazwano *pseudo-kwasami.*

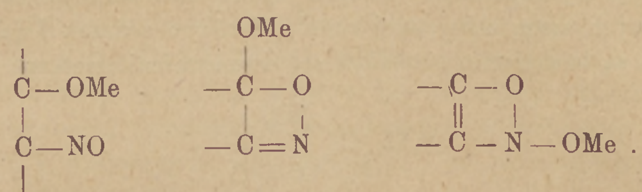
Na szczególną izomerję, zwaną *chromoizomerją* zwrócił uwagę Hantzsch. Występuje ona u niektórych soli oksimidoketonów, a więc ciał, zawierających ugrupowanie:



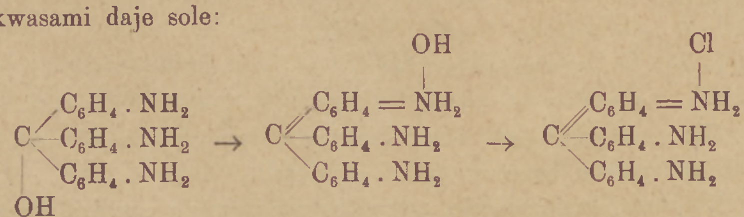
ciał bezbarwnych, dających także bezbarwne sole typu:



Ale oprócz bezbarwnych soli zauważono trzy sole izomeryczne błękitne, czerwone i żółte, którym z kolei nadają wzory:



Te i inne przykłady doprowadziły do wniosku, że bezbarwny związek nie daje nigdy bez jednoczesnej przemiany międzycząsteczkowej zabarwionej pochodnej, szczególnie pochodnej o charakterze soli, że reakcje barwne bezbarwnych ciał są dowodem ich izomeryzacji. Za izomeryzacją przemawiała w tych przypadkach zresztą jeszcze ta okoliczność, że owe ciała bezbarwne dawały z wodzianami sole pomimo, że same nie posiadały zwykłych odczynów ciał kwaśnych, między innemi nie były przewodnikami elektryczności w roztworach wodnych. Oprócz pseudokwasów poznano też *pseudozasady*, ciała, które dawać mogą z kwasami sole, pomimo, że nie reagują alkalicznie. Ciałem takiem jest omawiany już dawniej (por. str. 367) trójamino-trójfenilokarbinol, który nie ma własności zasad, a przecież z kwasami daje sole:

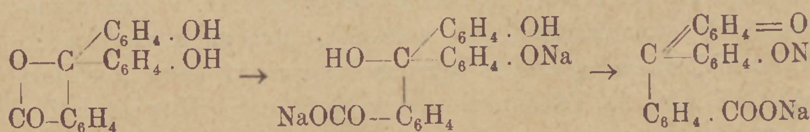


Obecność zatem kwasów powoduje naprzód międzycząsteczkową przemianę w cząsteczce pseudozasady, która prowadzi do nietrwałej

prawdziwej zasady, przeobrażającej się wreszcie w trwałą sól. Przemiana ta uwidacznia się przytem powstawaniem coraz intensywniejszego zabarwienia fioletowo-czerwonego w miarę tego jak bezbarwna pseudozasada przeobraża się w coraz większe ilości barwnej zasady prawdziwej.

Przekonanie, że barwa jest własnością nawskróś konstytucyjną, zależną od specjalnych układów atomowych, umożliwiło zrozumienie całego szeregu zjawisk barwnych, zachodzących w t. zw. wskaźnikach (indykatorach) stosowanych w alkalimetrji.

Rozstrzygającem było doświadczenie, że pojawienie się barwy lub jej zmian przy wytwarzaniu się soli z bezbarwnemi atomami metali jest wskazówką zachodzących izomeryzacyj. Jeden z ważniejszych wskaźników, mianowicie fenoloftalein zawdzięcza swe rozpowszechnienie w pracowniach analitycznych tej okoliczności, że najmniejsze chociażby ilości wodzianów powodują przemianę jego w ciało czerwone. Zmiany, jakie przytem w cząsteczce fenoloftaleinu zachodzą, oddają schematy następujące:

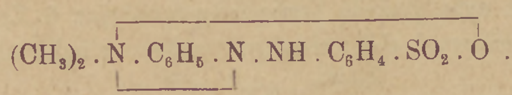


bezbarwny — czerwony.

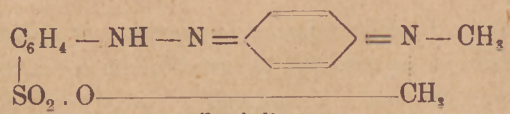
Przemiany t. zw. heljantyny, o zabarwieniu żółtem w rostworach obojętnych i alkalicznych, w ciało czerwone pod wpływem kwasów tłumaczono również zwykłą izomeryzacją. Żółtemu ciału przypisywano budowę zwykłych barwników azowych

$$(CH_3)_2N . C_6H_4 - N = N - C_6H_4 . SO_3Na$$

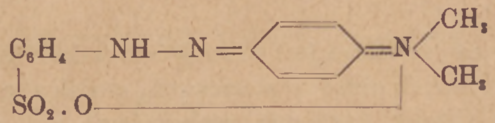
a czerwonemu budowę wewnętrznej soli chinoidowej



Atoli według H a n t z s c h a tłómaczenie takie jest nieodpowiednie albowiem oba związki żółty i czerwony muszą posiadać na zasadzie ich widma analogiczną budowę, mianowicie chinoidową. Różnica między nimi ma według H a n t z s c h a polegać na różnym układzie wartościowości pobocznych:



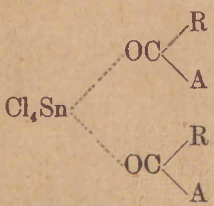
żółta heljantyna



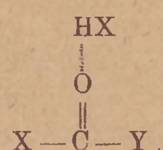
czerwona.

Jak z tego wynika, zdolność absorbowania promieni o pewnych długościach fal sprowadza się do niezwykle subtelnych różnic w budowie ciał.

W nowszych czasach zwrócono wreszcie uwagę jeszcze na jedno zjawisko, t. zw. *halochromję*. Baeyer dał taką jej definicję: halochromją nazywa się zjawisko, przy którem niebarwne ciała dają z kwasami sole barwne, bez współdziałania jakiejkolwiek chromoforowej grupy. Pfeffer, opierając się na poglądach Wernera, stwierdził, że halochromję wykazują przedewszystkiem ciała zawierające układ karbonilowy, jak aldehydy, ketony, kwasy i t. d., które z chlorkiem cynowym wytwarzają związki barwne składu $SnCl_4 . 2R . CO . A$. Te ostatnie zaś w myśl teorji Wernera formułowane być muszą w myśl wzoru:



w którym CO odnosi się względem Sn „koordynatywnie“ jednowartościowo, a cyna posiada liczbę koordynacyjną 6. Zgodnie z tem związki karbonilowych ciał z chlorowcowodorami należy formułować:



Z wzoru tego da się wysnuć, że z zapasów energetycznych tlenu grupy karbonilowej część zużywa się przez komponentę XH,

czyli wartościowość węgla układu CO nie jest skutkiem tego dostatecznie zrównoważona, węgiel otrzymuje charakter silnie nienasycony, upodabnia się do węgla centralnego w trójfenilometylu; trójwartościowy zaś węgiel ma cechy chromoforowe, (por. str. 358).

Dotychczasowe badania nad zależnością barwy od budowy związków organicznych mają z pewnością nie małą wartość, ale na mechanizm działania chromoforu światła nie rzuciły. Pierwszą próbę w tym kierunku zawdzięczamy B a l y'e m u, który stwierdził fakt, że chociaż izomeryczne metylowe pochodne estru acetylooctowego:

$$CH_3 . CO . \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}} . COOC_2H_5 \quad \text{i} \quad CH_3 . \underset{\displaystyle OCH_3}{\underset{|}{C}} : CH . COOC_2H_5$$

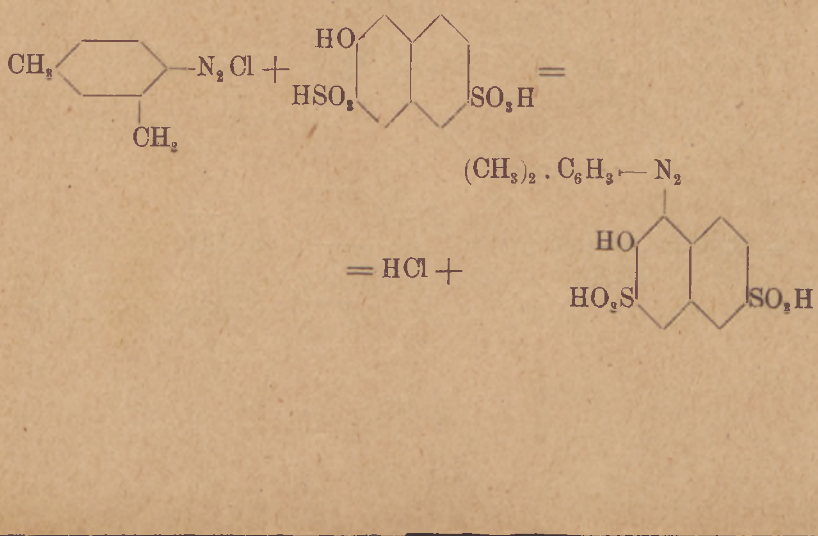
nie powodują absorbcyjnych smug w widmie, to sam ester, od którego one pochodzą, a który jest ciałem reagującem w myśl dwu wzorów konstytucyjnych czyli tautomerycznem, a zatem mieszaniną dwóch ciał, znajdujących się w t. zw. równowadze dynamicznej:

$$CH_3 . CO . CH_2 . COOC_2H_5 \rightleftarrows CH_3 . C(OH) = CH . COOC_2H_5$$

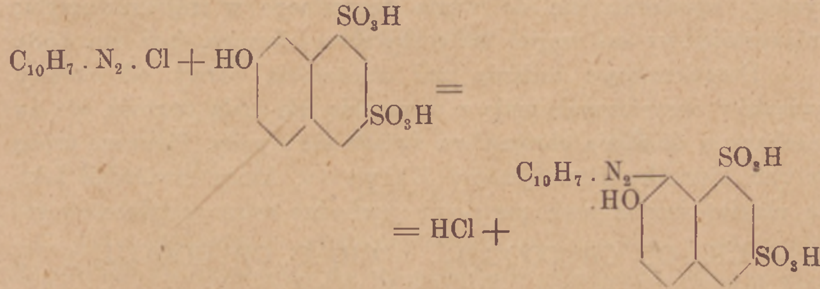
powoduje w pozafiołkowej części widma wyraźną smugę. Z spostrzeżenia tego możnaby wnosić, że warunkiem selekcyjnej absorbcji światła są oscylacje atomów wśród cząsteczki, warunkujące wspomnianą równowagę dynamiczną. Dalsze badania muszą wykazać, o ile spostrzeżenia B a l y'e g o i podobne późniejsze innych badaczów dadzą się wyzyskać do racjonalnej teorji ciał barwnych.

Z pośród technicznie na wielką skalę wyrabianych barwników azowych przytoczyć możemy tylko niektóre z najważniejszych.

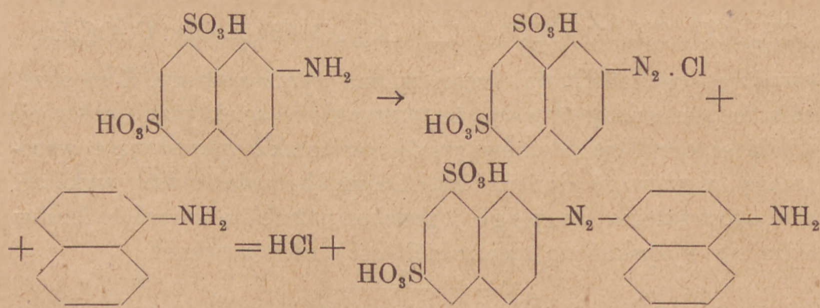
7. Pons ksylidynowy otrzymuje się, kombinując t. zw. R-sól z chlorkiem dwuazonowym ksylenu:



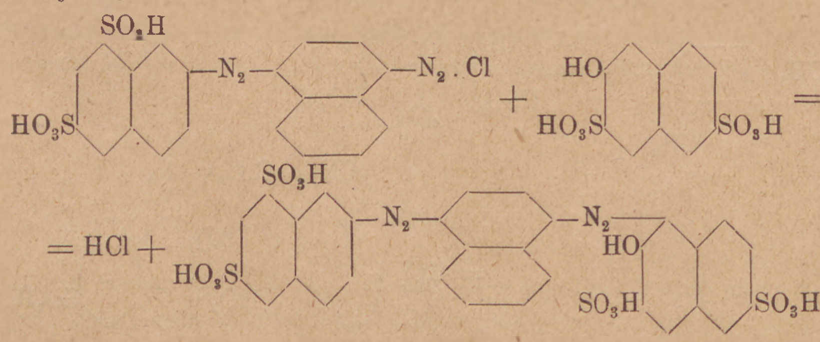
8. **Pons krystaliczny** powstaje przy kojarzeniu α-chlorku dwuazonowego naftalenu z G-kwasem:



9. **Czerń naftolowa** jest przedstawicielem więcej skomplikowanych, t. zw. dis-azo-barwników, które zawierają dwie grupy azowe. Barwnik ten otrzymuje się w ten sposób, że naprzód poddaje się dwuazowaniu t. zw. amino-G-kwas, a otrzymany związek dwuazowy kombinuje się z α-naftylaminem:



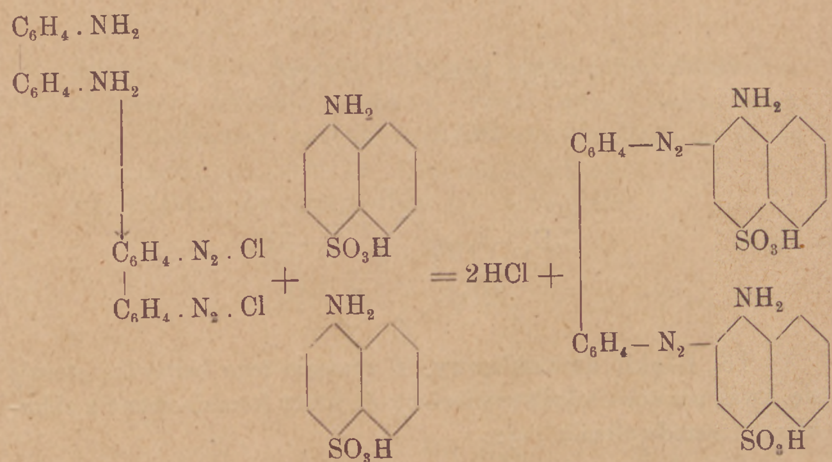
Otrzymany amino-azozwiązek może ulegać dalszemu działaniu kwasu azotawego, przyczem grupa aminowa pierwszorzędna przemienia się w grupę dwuazonową. Utworzony dwuazozwiązek kombinuje się wreszcie z R-solą:



Przytoczone barwniki mogą służyć tylko do farbowania włókien zwierzęcych, jak jedwabiu lub wełny. Farbowanie zachodzi w roztworze kwaśnym, przyczem barwniki, zawierające, jak powyższe wzory pouczają, grupy sulfonowe, łączą się z zasadowemi grupami, wchodzącemi w skład włókien zwierzęcych, wytwarzając istotne sole barwne, którym zawdzięcza wtedy zabarwienie całe włókno.

Obok tego rodzaju barwników poznano też azowe związki, które mogą barwić bezpośrednio bawełnę, to znaczy bawełnę niepoddawaną działaniu t. zw. mordantów lub zapraw, jakimi są n. p. tanina lub sole pewnych metali (przeważnie chromu, glinu i żelaza), stosowane do zaprawiania bawełny przy farbowaniu t. zw zasadowemi barwnikami, jak fuksyny, albo antrachinonowemi. Azowe te ciała noszą nazwę *barwników substantywnych* i pochodzą przeważnie od dwuaminów. Najczęściej stosowanym w tym przypadku dwuaminem jest benzydyna czyli p-dwuamino-dwufenil. Pod wpływem dwu cząsteczek kwasu azotawego benzydyna przemienia się w obecności kwasu solnego w chlorek tetrazodwufenilu, który może ulec połączeniu z dwoma cząsteczkami ciał fenolowych lub aminowych. Najstarszym barwnikiem tej grupy jest:

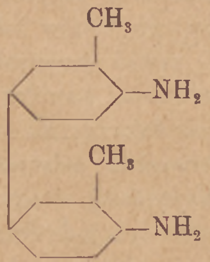
10. Czerwień Kongo, odkryta w jednej z fabryk łódzkich przez B ö t t i c h e r a. Czerwień tę otrzymuje się, kombinując chlorek tetrazodwufenilu z dwoma cząsteczkami kwasu naftionowego:



Produkt handlowy jest solą sodową powyższego dwusulfonowego kwasu. Czerwieni Kongo nie można stosować do farbowania lepszych wyrobów z tego powodu, że jest to barwnik mało wy-

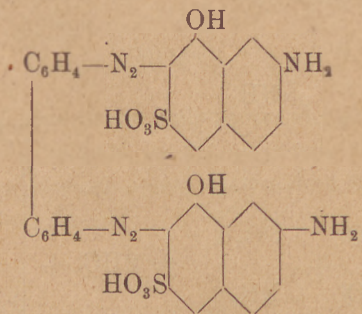
trzymały na działanie światła i który pod wpływem kwasów organicznych przemienia się w wolny powyższy kwas sulfonowy, o zabarwieniu błękitnem [1]). Pot ludzki zatem już może spowodować zmianę odcienia czerwonego na brudno-błękitny. Barwnikiem mniej wrażliwym na działanie kwasów jest t. zw.:

11. **Benzopurpuryna,** wyższy homolog powyższego, w fabrykacji którego stosuje się zamiast benzydyny o-tolidynę:



Szczególnie wielką rolę odgrywają barwniki benzydynowe, otrzymane przy kombinowaniu chlorku tetrazodwufenilu z solami kwasów aminonaftolosulfonowych.

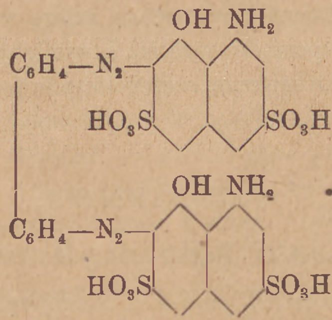
12. **Czerń dwuaminową R** otrzymuje się, kombinując wspomniany tetrazozwiązek z t. zw. γ aminonaftołowym kwasem. Barwnik ten ma budowę:



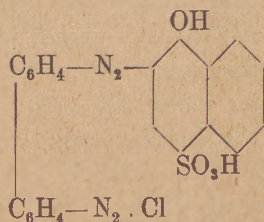
13. **Błękit dwuaminowy.** W syntezie tego barwnika stosuje się kwas aminonaftolodwusulfonowy H, który kombinowany z chlorkiem tetrazodwufenilu daje:

---

[1]) Prawdopodobnie zachodzi jednocześnie związek chemiczny pomiędzy wolnym barwnikiem a kwasem.

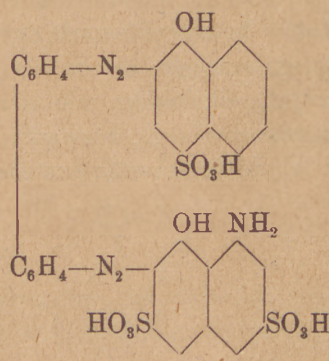


Na szczególną uwagę zasługuje ta okoliczność, że grupy dwuazowe tetrazodwufenilu nie reagują z jednakową energją; jedna łączy się z komponentami prędzej niż druga, dzięki czemu można wytwarzać barwniki, zawierające cząsteczki dwu różnych komponent. Kombinując n. p. chlorek tetrazodwufenilu tylko z jedną cząsteczką kwasu naftolosulfonowego Neville'a i Wintera, otrzymuje się produkt pośredni, w którym tkwi jeszcze wolna grupa dwuazowa:



Jeżeli następnie dodamy cząsteczkę amino-naftolo-dwusulfonowego H kwasu, wówczas w reakcję wstąpi wolna jeszcze grupa dwuazowa, aczkolwiek reakcja trwa stosunkowo długo, aż do zupełnego ukończenia, a barwnik otrzymany nosi nazwę

14. Błękitu dwuaminowego BX o budowie:



Pomimo, że barwniki azowe nie należą wogóle do bardzo trwałych, to jednak z powodu taniości i wielkiej siły barwienia mają jeszcze szerokie zastosowanie, szczególniej w farbiarstwie materjałów bawełnianych.

CZĘŚĆ TRZECIA.

Ciała heterocyklowe.

W obu poprzednich częściach niniejszego podręcznika omawialiśmy niejednokrotnie związki posiadające t. zw. budowę pierścieniową, jak bezwodniki wewnętrzne, związki purynowe i t. d., których szkielet pierścieniowy w odróżnieniu od benzenowego składał się z pierwiastków niejednakowych. Pierścienie te jednak naogół dają się łatwo rozwierać, dając ciała z otwartemi łańcuchami. W części niniejszej omówimy układy heterocyklowe trwalsze i przeważnie takie, które zawierają obok atomów węgla tylko atomy siarki, tlenu lub azotu. Zależnie od tego czy wśród pierścienia obok węgla znajduje się jeden, dwa lub więcej innych pierwiastków rozróżniamy pomiędzy jedno-heterocyklowemi, dwu- lub trój-heterocyklowemi, które z kolei mogą być trój-, cztero-, pięcio-, sześcioczłonowe. W dalszym wykładzie uwzględnimy przedewszystkiem dwa ostatnio wspomniane typy. Pierścienie heterocyklowe mogą kojarzyć się z innemi heterocyklowemi lub też z benzenowym, dając układy heterocyklowe kondensowane.

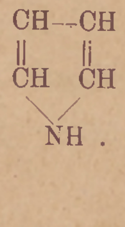
A. Związki jedno-heterocyklowe.

I. Heterocyklowe połączenia pięcioczłonowe.

a) Grupa pyrrolu.

Z pośród układów heterocyklowych pyrrol zasługuje na szczególniejszą uwagę z tego względu, że udało się wykazać, iż jest podstawą nietylko licznych alkaloidów, ale także dwu podstawowych barwników życia uorganizowanego, barwnika krwi i chlorofilu.

Budowę pyrrolu oddaje schemat następujący:

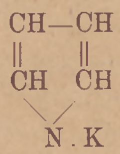


Według niego pyrrol można uważać za produkt podstawienia dwóch układów metynowych benzenu przez dwuwartościową grupę iminową. Pyrrol i niektóre jego homologi otrzymuje się z t. zw. oleju kostnego, wytwarzanego przy suchej destylacji kości. Frakcja tego oleju, wrząca w temp. 98°—150° zawiera go najwięcej; zadaje się ją wodzianem potasowym, przyczem wytrąca się sól potasowa pyrrolu, z której przez działanie kwasów wydziela się pyrrol.

Pyrrol jest płynem bezbarwnym, o zapachu przypominającym chloroform. Punkt wrzenia 130°—131°; mało rozpuszczalny w wodzie, łatwo w alkoholu i eterze. W rozwodnionych ługach nie rozpuszcza się, w kwasach rozpuszcza się, lecz powolnie.

Para pyrrolu zabarwia trzaskę żywiczną, zwilżoną kwasem solnym, na czerwono. Jest to dość charakterystyczna reakcja pyrrolowych związków wogóle.

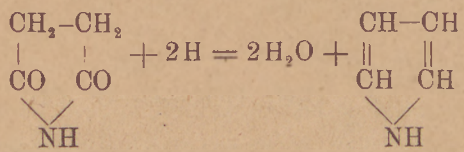
Pyrrol daje reakcje upodabniające go z jednej strony do fenolu a z drugiej do aniliny. Podobnie jak fenol tak i pyrrol reaguje z potasem, wydzielając wodór i wytwarzając sól potasową pyrrolu, która zawiera atom metalicznego pierwiastka na miejscu atomu wodoru grupy iminowej:



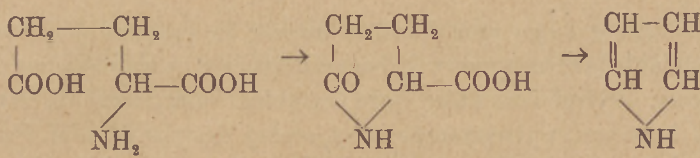
Pyrrol, podobnie jak fenol, kombinuje się także łatwo ze związkami dwuazonowemi, dając charakterystyczne barwniki azowe. Z aniliną i innemi zasadami aromatycznemi dzieli pyrrol słabo zasadowy charakter.

Budowę pyrrolu, którą odzwierciedla powyżej podany wzór, charakteryzuje cały szereg syntez, którym na tem miejscu możemy jednak tylko mało miejsca poświęcić.

1) Imid kwasu bursztynowego daje przy destylacji z pyłkiem cynkowym w atmosferze wodorowej pyrrol:



2) Kwas glutaminowy lub jego sól wapniowa, poddana destylacji, daje pyrrol według schematów następujących:



kwas glutaminowy — kwas pyroglutaminowy — pyrrol.

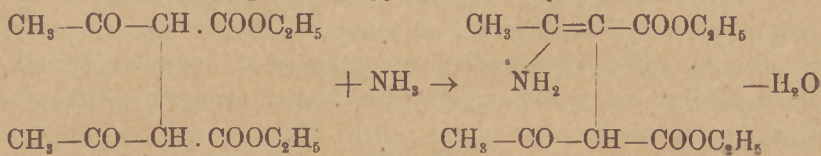
3) Niewielkie ilości pyrrolu otrzymuje się, przepuszczając acetylen i amonjak przez ogrzane rury:

$$2C_2H_2 + NH_3 = C_4H_5N + H_2.$$

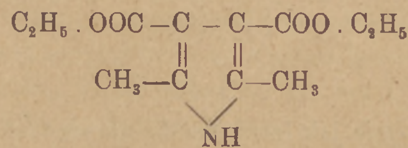
Reakcji tej zawdzięcza zapewnę smoła węgla kamiennego małe ilości pyrrolu.

Wyższe homologi pyrrolu otrzymywano na zasadzie niżej podanych reakcyj, opracowanie których zawdzięczamy głównie Knorrowi.

1) 1, 4-Dwuketony dają, traktowane amonjakiem lub pierwszorzędnemi zasadami, pochodne pyrrolowe, n. p.:

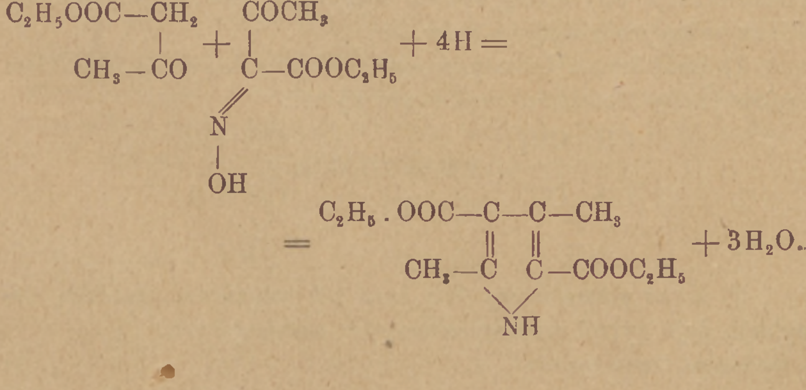


ester kw. dwuacetylobursztynowego



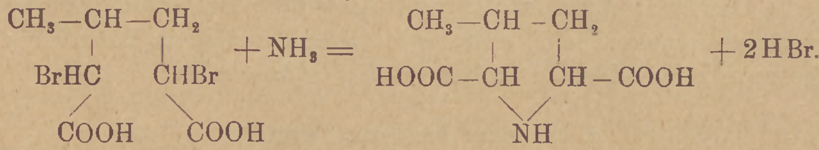
ester dwumetylodwukarbonowego kwasu pyrrolu.

2) Podobnie otrzymuje się izomeryczny z poprzednim ester, poddając redukcji mieszaninę estru kwasu acetylooctowego i estru kwasu nitrozoacetylooctowego:

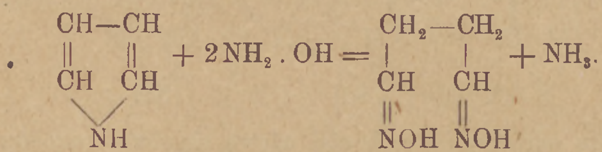


Uzyskany dwukarbonowy ester ogrzewa się z kwasem siarkowym, przyczem odszczepia się alkohol i bezwodnik węglowy i wytwarza α_1-β_2-dwumetylopyrrol.

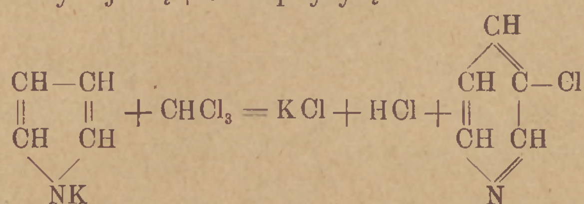
3) Dogodna metoda otrzymywania niektórych pochodnych pyrrolu polega na ogrzewaniu amonjaku z 1,4-dwubromokwasami n. p.:



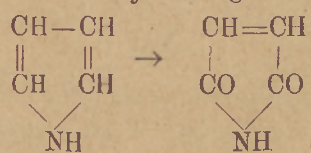
Pierścień pyrrolowy, aczkolwiek jeden z najtrwalszych, może w pewnych warunkach ulec rozerwaniu. Pod wpływem hydroksylaminu daje mianowicie dwuoksym aldehydu bursztynowego:



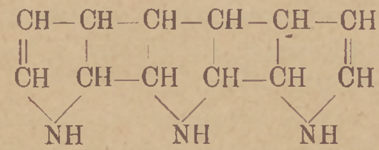
Na uwagę zasługuje też przemiana układu pyrrolowego w sześcioczłonowy heterocyklowy, zwany pirydyną. Przemiana ta zachodzi, gdy się ogrzewa pyrrol z chloroformem i alkoholanem potasowym, przyczem otrzymuje się β-chloropirydynę:



Środki utleniające przemieniają pyrrol, zarówno jak jego homologi, w bezwodnik maleinowy lub tegoż homologi:



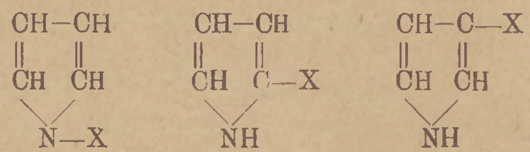
Pyrrol łatwo się polimeryzuje pod wpływem chlorowodoru, dając barwnik czerwony. t. zw. *czerwień pyrrolową.* W tworzeniu tego ciała prawdopodobnie biorą udział trzy cząsteczki, a wytworzonemu barwnikowi nadają wzór:



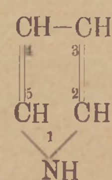
Czerwień pyrrolowa ogrzana do 300° ulega rozkładowi na amonjak, pyrrol i indol, ciało, które można uważać za kombinację benzenu z pyrrolem i o którem później będzie mowa.

α. Produkty substytucji pyrrolu.

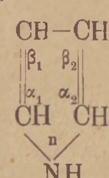
Jednosubstytuowane pochodne pyrrolu mogą występować w trzech izomerycznych formach zgodnie z schematami następującemi:



W celu odróżnienia tych ciał używa się dwu sposobów. Jedni numerują człony pierścienia pyrrolowego w sposób następujący:



i zgodnie z tem mówią n. p. 1-metylo-, lub 2-metylo-, lub wreszcie 3-metylopyrrol. Inni posługują się schematem:



i wyrażają się: n-metylo-pyrrol, jeżeli grupa metylowa przyczepiona jest do atomu azotu, α-metylopyrrol lub β-metylopyrrol, zależnie od tego czy grupa metylowa przyczepiona jest do atomu węgla, stojącego w bezpośredniem sąsiedztwie do atomu azotu lub też do atomu więcej oddalonego.

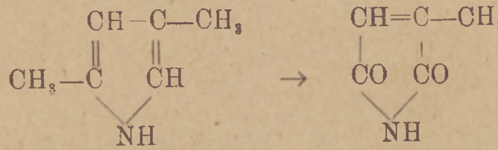
1. Chlorowcowe pochodne pyrrolu badano dość szczegółowo. Najważniejszą jest pochodna czterojodowa, t. zw. *jodol* C_4I_4NH, który

ma zastosowanie w lecznictwie jako środek dezynfekcyjny. Otrzymuje się go przez działanie jodu na sól potasową pyrrolu lub czysty pyrrol w obecności obojętnych rozpuszczalników. Jodol krystalizuje się w płytkach barwy żółto-brunatnej.

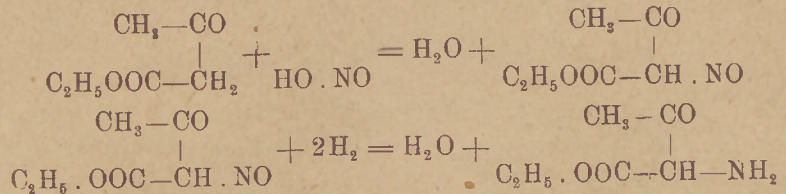
2. Homologi pyrrolu towarzyszą pyrrolowi w oleju kostnym. Sztucznie otrzymuje się je albo według metod syntetycznych wyżej omówionych, albo z alkilopyrrolidyn (p. niżej), albo wreszcie z pochodnych pyrrolowych, zawierających alkil w związku z atomem azotu.

α-Metylopyrrol, punkt wrzenia 148°, otrzymuje się najlepiej z α-metylopyrrolidyny przy destylacji z pyłkiem cynkowym.

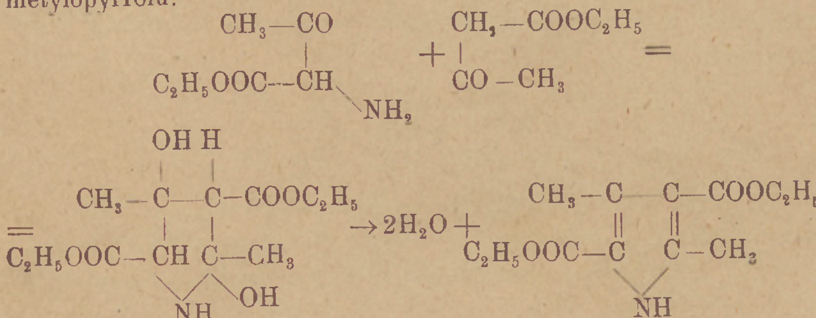
α_1-β_2-Dwumetylopyrrol zasługuje na uwagę z tego względu, że daje przy utlenianiu imid cytrakonowy. Grupa zatem metylowa znajdująca się w pozycji α ulega zupełnemu odszczepieniu:



Otrzymano go z estru kwasu acetylooctowego w sposób następujący: ester poddaje się działaniu kwasu azotawego, a wytworzony nitrozowy związek redukuje:



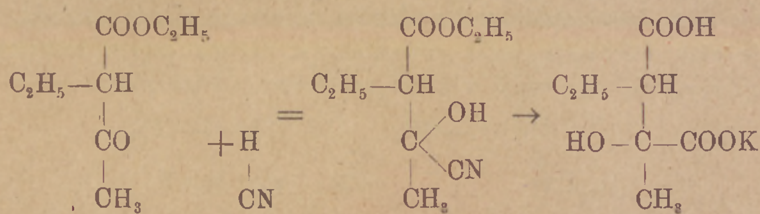
Uzyskany amino-związek kondensuje się z drugą cząsteczką estru acetylooctowego, dając ester dwukarbonowego kwasu $\alpha_1\beta_2$-dwumetylopyrrolu:



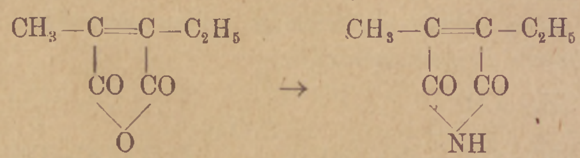
Ester ten daje przy zmydleniu, tracąc dwie cząsteczki bezwodnika węglowego, dwumetylopyrrol.

β_2-Metylo-β_2-etylo-pyrrol jest składnikiem t. zw. hemopyrrolu otrzymanego z barwnika krwi i z chlorofilu. Otrzymano go w sposób następujący syntetycznie (G r a b o w s k i i M a r c h l e w s k i).

Ester kwasu acetylooctowego etyluje się działaniem jodku etylu i otrzymuje $CH_3 . CO . CH(C_2H_5) . COOC_2H_5$ który kondensuje się z cyjanowodorem na cyjanohydryn a ten poddaje się zmydleniu:



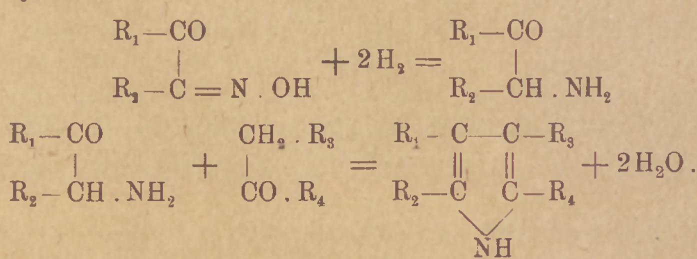
Otrzymamy kwas metylo-etylo-jabłkowy przemienia się, poddając go destylacji, w bezwodnik metylo-etylo-maleinowy



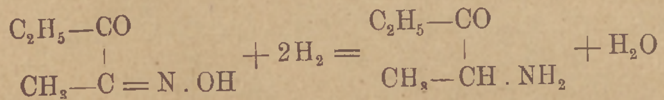
który ogrzany z amonjakiem daje odpowiedni imin, a ten wreszcie destylowany z pyłkiem cynkowym w atmosferze wodorowej daje metylo etylo-pyrrol.

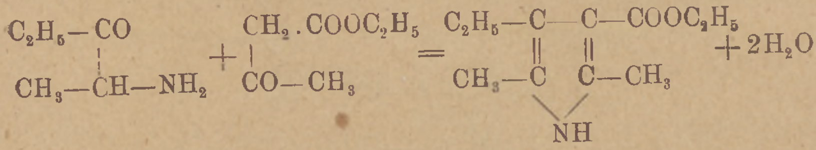
Trójalkilo-pyrrole otrzymano sztucznie zapomocą syntez odkrytych przez K n o r r a.

α_1-α_2-β_2-trójalkilopyrrole powstają przy kombinowaniu nitrozoketonów z estrami γ-ketokwasów w obecności środków redukujących:

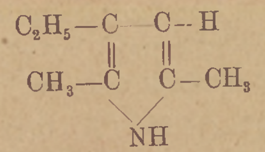


Nitrozometyletyloketon daje np. z estrem acetylooctowym:

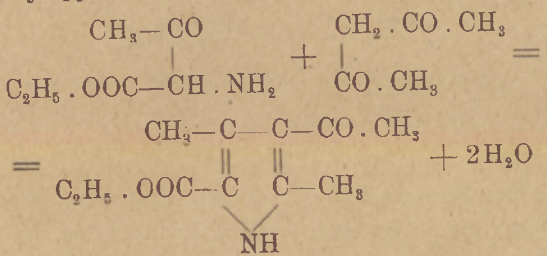




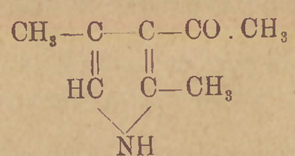
ester karbonowego kwasu dwumetylo-etylo-pyrrolu, który po zmydleniu przemienia się w α_1-α_2-β_2-dwumetylo-etylo-pyrrol



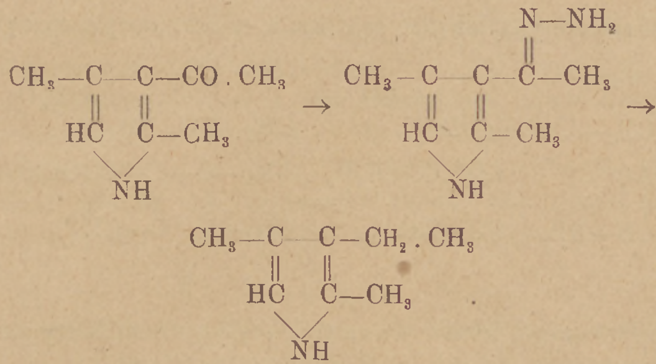
α_1-β_1-β_2-trójalkilopyrrole otrzymał również Knorr wraz z Hessem, kombinując związek aminowy (por. wyżej) estru acetylooctowego z acetyloacetonem, przyczem powstaje ester karbonowy α_1-β_2-dwumetylo-β_1-acetylopyrrolu:



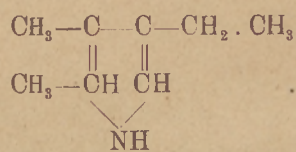
ester zaś przy zmydleniu traci bezwodnik węglowy i daje dwumetylo-acetylo-pyrrol:



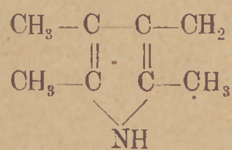
W celu podstawienia tlenu grupy acetylowej przez wodór stosować można metodę Wolffa, polegającą na przemianie ketonu w hydrazon i ogrzewaniu go z alkoholanem sodowym:



Związek w ten sposób otrzymany jest składnikiem hemopyrrolu podobnie jak β_1-β_2-metylo etylopyrrol. Ponadto w hemopyrrolu znaleziono α_2-β_1-dwumetylo-β_2-etylopyrrol



Czteroalkilopyrrole także są znane. Najważniejszy



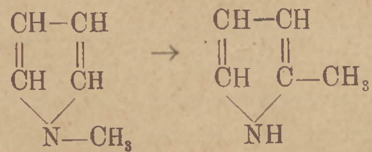
jest składnikiem hemopyrrolu i otrzymał nazwę filopyrrolu.

Wszystkie homologi mają własności zbliżone do pyrrolu. Są ciałami słabo zasadowemi, których para barwi trzaski żywiczne, zwilżone kwasem solnym, na czerwono. Na działanie środków utleniających są naogół bardzo wrażliwe. Hemopyrrol n. p. przemienia się łatwo w ciało własnościami zbliżone do urobiliny.

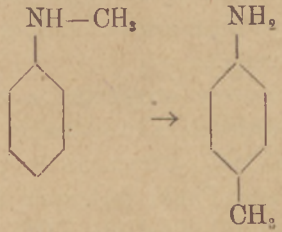
Alkilowe pochodne pyrrolu, zawierające alkil w związku z azotem, otrzymuje się, ogrzewając sól potasową pyrrolu z jodkami alkilów:

$$C_4H_4NK + I \,.\, C_nH_{2n+1} = KI + C_4H_4N \,.\, C_nH_{2n+1}.$$

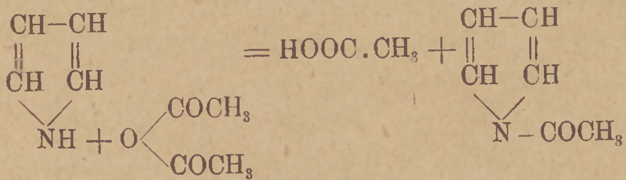
n-Metylopyrrol wre w temp. 113°, *n-etylopyrrol* w 131°. Przy ogrzewaniu przemieniają się n-alkilopyrrole w prawdziwe homologi pyrrolu, zawierające układ alkilowy w związku z węglem n. p.:



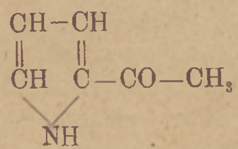
Podobnie zachowują się zresztą także alkilowane aniliny:



Atom wodoru, stojący obok azotu, może podstawiać się także przez grupy acylowe, n. p. acetylopyrrol powstaje przy ogrzewaniu pyrrolu z bezwodnikiem octowym:

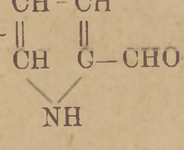


Przy ogrzewaniu acetylopyrrol przekształca się w α-pyrrolometyloketon:



czyli, że nie tylko grupy alkilowe przyczepione do azotu pyrrolu, ale i acylowe mają własność przy ogrzewaniu przesuwania się ku α-węglowi układu pyrrolowego.

3. Aldehyd pyrrolowy otrzymuje się przy ogrzewaniu pyrrolu z chloroformem i wodzianem potasowym:

$$C_4H_5N + CHCl_3 + 3KOH = 3KCl + 2H_2O +$$ 

Krystalizuje się w bezbarwnych pryzmach o punkcie topl. 45°.

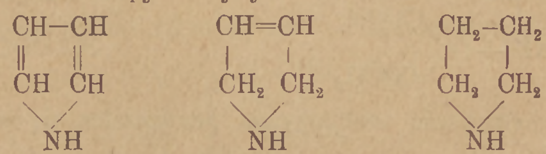
4. Kwasy pyrrolokarbonowe można otrzymać według metod stosowanych w grupie związków aromatycznych, a więc przez utlenianie homologów, przyczem grupy alkilowe przemieniają się w karbonowe, — albo przez działanie bezwodnika węglowego na sól potasową pyrrolu, albo wreszcie przez działanie czterochlorku węgla na pyrrol w obecności alkoholanu potasowego. Kwasy dwukarbonowe otrzymano metodami syntetycznemi z ciał szeregu alifatycznego, o czem mówiono już poprzednio.

Kwas α-pyrrolokarbonowy otrzymano z α-metylopyrrolu przy stapianiu w obecności powietrza z wodzianem potasowym. W postaci amidu $C_4H_3 . NH . CONH_2$ otrzymano go przy ogrzewaniu soli amonowej kwasu śluzowego. Punkt topliwości 192°.

Poddając β-metylopyrrol działaniu KOH w obecności powietrza otrzymuje się kwas β-pyrrolokarbonowy.

β) Uwodorodnione pyrrole.

Pyrrol może ulegać uwodorodnieniu, podobnie jak benzen. Przyłączenie dwóch atomów wodoru do pyrrolu powoduje powstanie pyrroliny, a czterech pyrrolidyny:

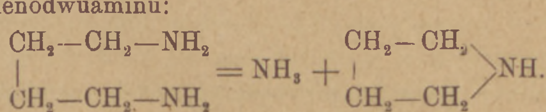


pyrrol pyrrolina pyrrolidyna

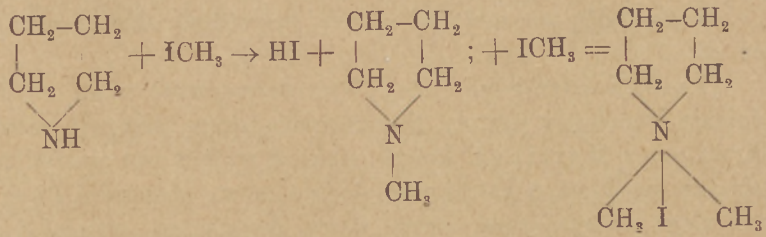
To przyłączenie wodorów zmienia znacznie charakter pyrrolu. Pyrrolina i pyrrolidyna mają własności znacznie silniej zasadowe, aniżeli pyrrol; otrzymano je, względnie ich pochodne, albo przez bezpośrednie uwodorodnienie pyrrolu, albo też przy rozkładzie niektórych alkaloidów, albo wreszcie drogą syntezy.

1. Pyrrolinę otrzymuje się z pyrrolu pod wpływem pyłku cynkowego i kwasu octowego lub lepiej kwasu solnego. Jest to ciało bezbarwne, bardzo lotne, wrzące w 90°, bardzo hygroskopijne.

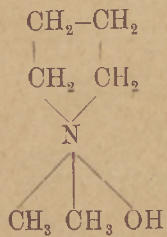
2. Pyrrolidynę otrzymano zapomocą kilku metod. Najprostsza polega na ogrzewaniu pyrrolu z jodowodorem i fosforem czerwonym w temp. 240°—250°. Inna polega na suchej destylacji chlorowodorku czterometylenodwuaminu:



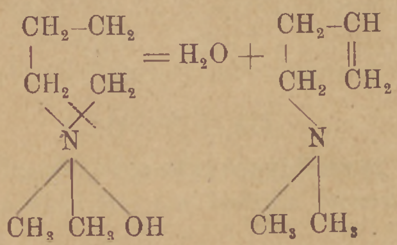
Pyrrolidyna jest płynem bezbarwnym, wrzącym w temperaturze 86°—89°, mieszającym się z wodą. Ma zapach amonjakalny i jest silną zasadą. Na szczególną uwagę zasługuje zachowanie się produktów alkilowania pyrrolidyny. Atom wodoru przyczepiony do azotu pyrrolidyny można łatwo podstawić przez grupę metylową, a powstająca zasada reaguje z jodkiem alkilowym, przeobrażając się w jodek czwartorzędnej zasady:



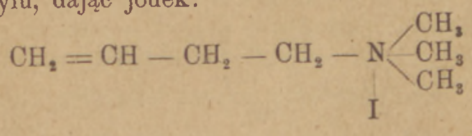
Jodek ów daje pod wpływem wodzianu srebrowego wodzian czwartorzędnej zasady budowy:



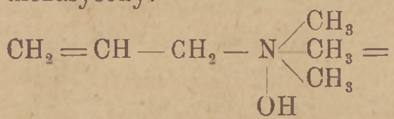
który poddany suchej destylacji odszczepia cząsteczkę wody, przeobrażając się w trzeciorzędną zasadę, zawierającą układ węglowy otwarty:



Nowa, w ten sposób otrzymana zasada, może reagować z kolei z jodkiem metylu, dając jodek:



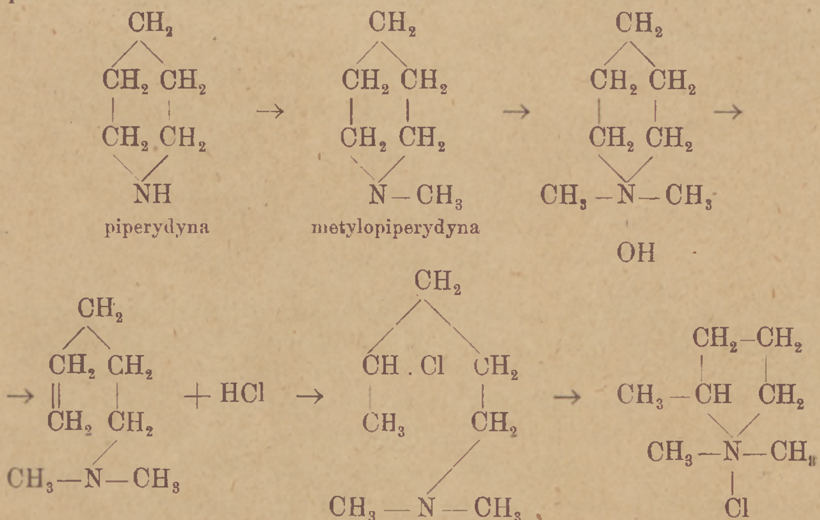
który po traktowaniu wodzianem srebrowym, a następnie destylowaniu, rozkłada się na wodę, trójmetylamin i węglowodór alifatyczny nienasycony:



$$= H_2O + CH_2 = CH - CH = CH_2 + N(CH_3)_3.$$

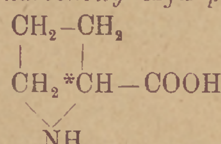
Węglowodór ten otrzymał nazwę *pyrrolilenu* albo *dwuwinilu* (por. str. 150).

Homologi pyrrolidyny mogą być otrzymywane przez uwodorodnienie homologów pyrrolu. Na szczególną uwagę zasługuje metoda odkryta przez Merlinga, której punktem wyjścia jest piperydyna, pochodna pirydyny, o której niżej będzie mowa obszerniej. Piperydyna ulega następującym, przez wzory dostatecznie wyjaśnionym przemianom:



3. Kwasy pyrrolidynokarbonowe okazały się produktami metamorfozy wstecznej alkaloidów i ciał białkowych. Zbadano dokładniej kilka.

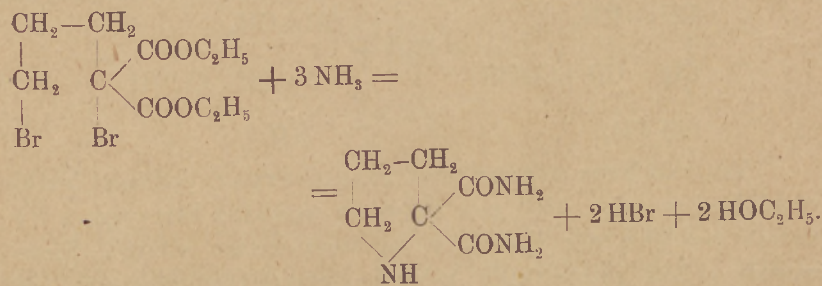
Kwas pyrrolidyno-2-karbonowy czyli *prolinę*



zauważono po raz pierwszy wśród produktów hydrolizy kazeinu. Potem okazał się stałym składnikiem większości ciał białkowych Prolina zawiera węgiel asymetryczny, powinna zatem istnieć w trzech odmianach: dwóch optycznie czynnych i racemicznej. Produkt otrzymany z kazeinu jest lewoskrętny. Formę racemiczną otrzymano sztucznie w sposób następujący: związek sodowy estru malonowego kondensuje się z dwubromopropylenem:

$$CH\,Na(COOC_2H_5)_2 + Br\,.\,CH_2\,.\,CH_2\,.\,CH_2Br =$$
$$= NaBr + Br\,.\,CH_2\,.\,CH_2\,.\,CH_2 - CH\begin{cases}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{cases}$$

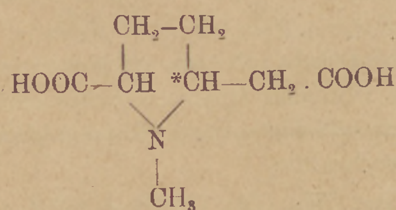
Związek ten poddaje się dalszemu bromowaniu, a wytworzony ester kwasu α-δ-dwubromopropylomalonowego traktuje amonjakiem przyczem zachodzi zamknięcie pierścienia i utworzenia się dwuamidu kwasu pyrrolidyno-dwukarbonowego:



Dwuamid wreszcie zmydlony daje wolny kwas dwukarbonowy, który traci CO_2 przemieniając się w jednokarbonowy.

Kwas racemiczny topi się w temp. 205°. Wodny roztwór odznacza się smakiem słodkim.

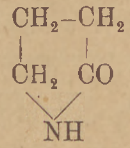
Kwas 1-metylopyrrolidyno-2, 5-karbonooctowy czyli *tropinowy*



otrzymano przy utlenianiu tropiny i ekgoniny, produktów rozkładu atropiny i kokainy. Kwas otrzymany z tropiny, jest optycznie bierny, z kokainy optycznie czynny (prawoskrętny).

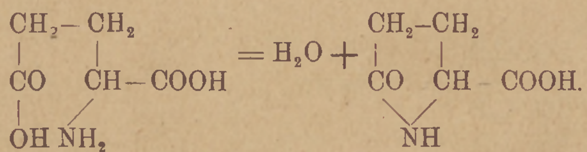
Kwas racemiczny tropinowy łatwo się rozpuszcza w wodzie, trudno w alkoholu. Punkt topl. 250°. Kwas d-tropinowy topi się w 253°.

3. **Kwasy 2-ketopyrrolidyno-karbonowe,** pochodzące od ketopyrrolidyny budowy następującej:



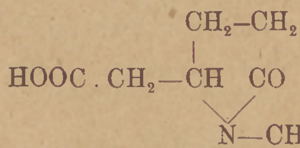
również wyosobniono wśród produktów rozkładu ciał białkowych i alkaloidów.

Kwas 2-ketopyrrolidyno-5-karbonowy otrzymano po raz pierwszy, ogrzewając optycznie czynny kwas glutaminowy do 180°—190°. Podobnie zachodzi przemiana optycznie biernego kwasu α-amino-glutarowego:



Ten sam kwas otrzymał Schützenberger, poddając białko rozkładowi w temp. 180° pod wpływem wodzianu barowego, a Fischer poddając róg hydrolizie zapomocą kwasu solnego. Niezawodnie w obu przypadkach kwas ketopyrrolidynokarbonowy jest produktem wtórnym, wytwarzającym się z kwasu glutaminowego.

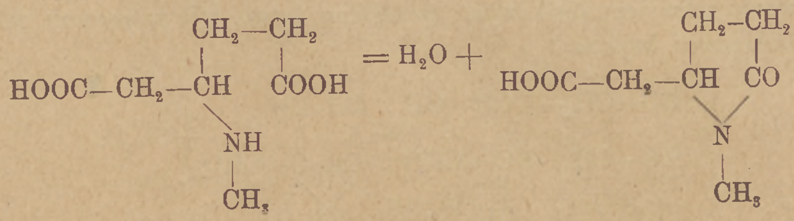
Kwas 1-metylo-keto-pyrrolidyno-5-octowy albo *ekgoninowy*:



wytwarza się jako produkt uboczny (w postaci lewoskrętnej) obok tropinowego, przy utlenianiu tropiny. Syntezę odmiany racemicznej uskuteczniono w sposób następujący: Kwas β-bromoadipinowy poddano działaniu metylaminu:

$$COOH . CH_2 . CHBr . CH_2 . CH_2 . COOH + 2 NH_2 . CH_3 =$$
$$= CH_3 . NH_2 . HBr + HOOC . CH_2 . \underset{NH(CH_3)}{\underset{|}{CH}} . CH_2 . CH_2 . COOH;$$

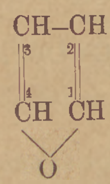
powstający metylo-amino-adipinowy kwas zaraz po utworzeniu się traci wodę, dając kwas ekgoninowy:



Wykrycie konstytucji kwasu ekgoninowego miało wielkie znaczenie, jak zobaczymy, w sprawie budowy atropiny i kokainy.

b) Grupa furanowa.

Drugim układem heterocyklowym pięcioczłonowym, mniej jednak ważnym, jest furanowy:

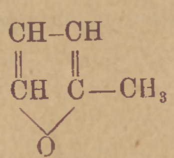


1. **Furan** otrzymuje się przy destylacji suchej kwasu śluzowego. Pośrednio powstaje przytem kwas furanodwukarbonowy, zwany także pyrośluzowym:

$$C_4H_4(OH)_4 \,.\, (COOH)_2 \rightarrow C_4H_3O(COOH) \rightarrow C_4H_4O + CO_2.$$

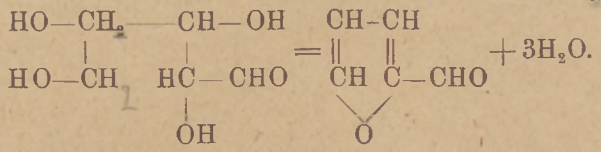
Furan, zwany też furfuranem, jest płynem bezbarwnym, wrzącym w temp. 32°, nierozpuszczalnym w wodzie, o zapachu przypominającym chloroform.

2. **1-Metylofuran** (*sylwan*) jest częścią składową smoły *Pinus silvestris*, a także drzewa bukowego. Jest płynem bezbarwnym wrzącym w temp. 65°. Na uwagę zasługuje fakt, że 1-metylofuran daje pod wpływem środków hydrolitycznych aldehyd lewulinowy:

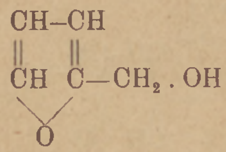


$+ H_2O = CH_3 \,.\, CO \,.\, CH_2 \,.\, CH_2 \,.\, CHO.$

3. **1-Aldehyd furanowy** (*Furfurol*) jest najdawniej znanym związkiem furanowym. Wytwarza się z węglowodanów przy ogrzewaniu z kwasem siarkowym; szczególnie łatwo dają go pentozy, jak arabinoza i ksyloza:



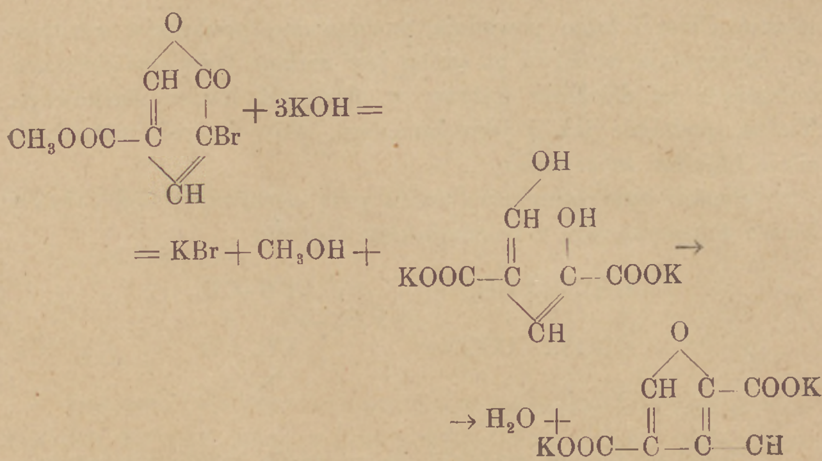
Furfurol jest płynem bezbarwnym o przyjemnym zapachu, wrzącym w temp. 162°. Zgodnie z powyższym wzorem furfurol daje reakcje aldehydów; reaguje więc z hydroksylaminem i fenilohydrazynem. Pod wpływem środków redukujących daje *alkohol furfurylowy*:



Z niektóremi ciałami fenolowemi, jak floroglicyną, α-naftolem, a także z aniliną, w obecności kwasu solnego kondensuje się na barwniki czerwone lub pomarańczowo-czerwone.

4. **Kwas 1-furanokarbonowy** powstaje przy utlenianiu furfurolu, albo jak już nadmieniono, przy ogrzewaniu kwasu śluzowego. Formalnie kwas furanokarbonowy przypomina inne kwasy cyklowe, n. p. benzoesowy. Zachowuje sie jednak raczej na podobieństwo nienasyconych kwasów alifatycznych, n. p. nadmanganianowe roztwory odbarwiają się pod jego wpływem natychmiast, brom przyłącza się bardzo łatwo, wytwarzając kwas czterobromofuranowy. W wyższych temperaturach woda bromowa przemienia go w kwas fumarowy.

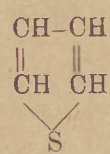
5. **Kwas 1-3-furanodwukarbonowy** otrzymano przy ogrzewaniu estru t. zw. kwasu bromokumalinowego z wodzianem potasowym. Przemiana ta zachodzi zapewne zgodnie z następującemi schematami:



Kwas ten krystalizuje się w białych igłach o punkcie topliwości 266°.

c) Grupa tiofenowa.

Podstawienie w układzie furanowym atomu tlenu przez siarkę prowadzi do t. zw. tiofenu:

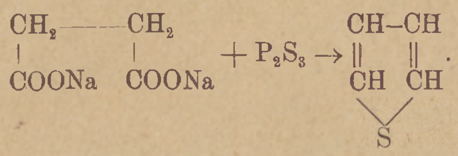


który jest stałym składnikiem smoły węgla kamiennego i brunatnego. Towarzyszy zwykle surowemu benzenowi, z którego może być wyosobniony na tej zasadzie, że rozpuszcza się w stężonym kwasie siarkowym znacznie łatwiej niż benzen, ulegając przytem sulfonacji. Kwas ten sulfonowy ogrzewa się następnie z wodą, przyczem grupa sulfonowa ulega odszczepieniu i otrzymuje się tiofen. Lepsza metoda oddzielenia tiofenu od benzenu polega na łatwości, z jaką pierwszy wytwarza trudno rozpuszczalny związek rtęciowy składu $C_4H_2S(Hg.O.COOCH_3)HgOH$ przy ogrzewaniu z octanem rtęciowym. Kwas solny rozkłada ten związek na tiofen i chlorek rtęciowy.

Tiofen ma zapach podobny do benzenu i wre w temp. 84°, a więc bardzo bliskiej punktowi wrzenia benzenu, dlatego rozdzielenie tych ciał zapomocą cząstkowej destylacji nie daje się usku-

tecznić. Chlor i brom powodują powstawanie produktów substytucji. Szczególnie wrażliwa na tiofen jest reakcja t. zw. *indofeninowa*, polegająca na działaniu izatyny w obecności kwasu siarkowego. Tiofen, podobnie jak i jego homologi, daje w tych warunkach silnie błękitne zabarwienie.

Syntetycznie otrzymano tiofen przy ogrzewaniu soli sodowej kwasu bursztynowego z trójsiarczkiem fosforu:



Homologi tiofenu znajdują się w smole węgli kamiennych. Sztucznie można je otrzymać z chlorowcowych produktów substytucji przez działanie jodków alkilów w obecności sodu metalicznego, n. p.:

$$C_4H_3IS + CH_3I + 2Na = C_4H_3(CH_3)S + 2NaI.$$

Poznano także więcej złożone pochodne tiofenu, jak aldehyd i kwasy karbonowe, które jednak nie zasługują na szczegółowsze omawianie.

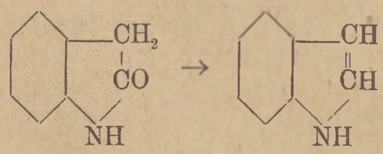
II. Kondensowane układy heterocyklowe pięcioczłonowe.

Podobnie jak benzenowe układy mogą kojarzyć się z sobą, wytwarzając więcej skomplikowane ugrupowania, w rodzaju naftalenu lub antracenu, tak i wyżej omówione związki heterocyklowe także mogą łączyć się między sobą, albo z układem benzenowym. Z pośród takich kondensowanych ugrupowań cyklowych szczególnie ważnym jest benzenopyrrolowy lub indolowy.

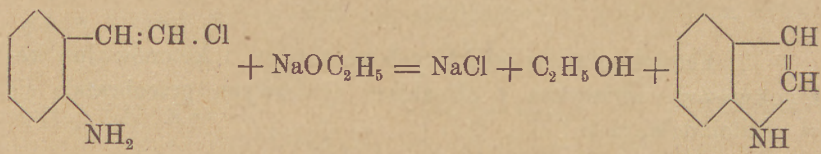
a) Grupa indolu.

1. Indol czyli benzenopyrrol jest podstawą jednego z najważniejszych barwników organicznych. Pochodne jego występują także w organizmach zwierzęcych i roślinnych.

Indol otrzymano po raz pierwszy poddając białko działaniu bakteryj gnilnych w nieobecności powietrza. Sztucznie wytwarza się przy redukcji hydroksyindolu (oksindolu):

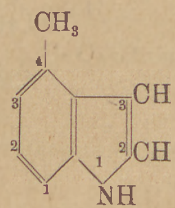


albo z o-amino-chlorostyrolu pod wpływem alkoholanu sodowego:

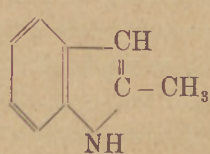


Obecność indolu stwierdzono w ekskrementach ludzkich, a także w olejku kwiatów jaśminu i pomarańczy. Jest to ciało białe, lotne z parami wodnemi, topiące się w temp. 52°, a wrzące w 245°. Czysty indol posiada zapach przyjemny. Indol ma jednocześnie własności słabo zasadowe i kwaśne. Trzaskę żywiczną, zwilżoną kwasem solnym, zabarwia na wiśniowo.

Rozróżniamy dwa szeregi pochodnych indolu, zawdzięczające swe pochodzenie substytucji atomów wodoru układu benzenowego lub pyrrolowego. Związki pierwszego typu oznacza się literami Bz, a drugiego Pr, n. p. Bz-4-metyloindol ma budowę:



a Pr-2-metyloindol:

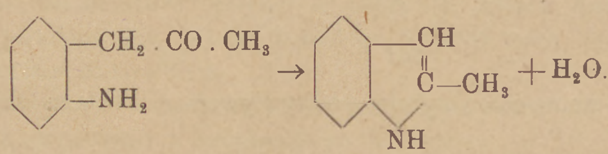


α. Pochodne alkilowe lub arylowe indolu.

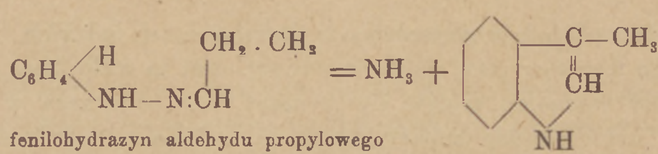
Z pośród metod służących do otrzymywania tego rodzaju pochodnych przytaczamy następujące:

1) Z niektórych o-aminowych pochodnych szeregu benzeno-

wego, przez odwodnienie; n. p. o-amino benzylo-metyloketon daje, tracąc wodę, Pr-2-metyloindol:

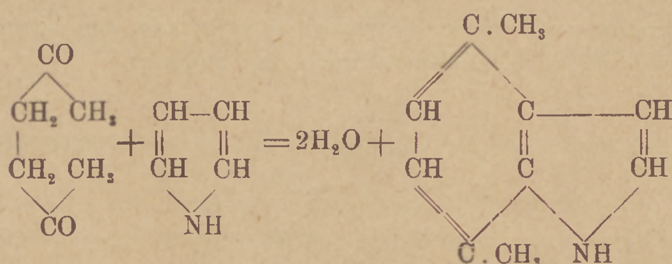


2. Fenilohydrazony niektórych aldehydów i ketonów lub ketonokwasów, ogrzewane z chlorkiem cynkowym, przeobrażają się w alkiloindole, n. p.:



fenilohydrazyn aldehydu propylowego

3) Niektóre dwuketony, ogrzewane z pyrrolem, dają dwualkiloindole, n. p. acetoniloaceton w tych warunkach przeobraża się w Bz-1-4-dwumetyloindol:



1. **Skatol** czyli *Pr-3-metyloindol* jest najlepiej poznanym homologiem indolu. Wyosobniono go z pośród produktów gnicia ciał białkowych, z których powstaje także przy destylacji z wodzianem potasowym. Krystalizuje się w płytkach bezbarwnych, posiadających zapach odchodów ludzkich. Punkt topl. 95°.

2. **Pr-2-metyloindol** albo *metyloketol* topnieje w temp. 69°, ma zapach zbliżony do indolu.

3. **N-Metyloindol**, pochodna indolu. zawierająca w miejsce atomu wodoru grupy iminowej grupę metylową. Sztucznie otrzymano ten związek przy rozkładzie hydrazonu, powstającego przy kombinowaniu metylo-fenilohydrazynu $C_6H_5N(CH_3)NH_2$ z kwasem pyrogronowym.

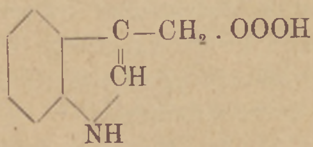
β. Kwasy indolokarbonowe.

Kwasy karbonowe indolu otrzymano według kilku metod. Grupy alkilowe alkiloindolów ulegają przy stapianiu tych ciał z wodzianem potasowym utlenieniu na układy karbonowe. Inna metoda polega na traktowaniu indolów w obecności sodu bezwodnikiem węglowym. Najdogodniejsza metoda polega na ogrzewaniu hydrazonów kwasów ketonowych lub aldehydowych z chlorkiem cynkowym, n. p:

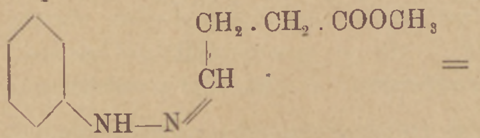
$$C_6H_5 . NH . N = C \begin{matrix} \diagup CH_3 \\ \diagdown COOC_2H_5 \end{matrix} = NH_3 + C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CH \diagdown \\ \diagdown NH \diagup \end{matrix} C - COOC_2H_5$$

ester fenilohydrazonu kwasu pyrogronowego — ester kwasu Pr-2-indolokarbonowego.

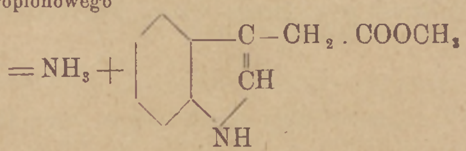
1. Kwas indolooctowy. Ciekawym związkiem tego rodzaju jest kwas budowy:



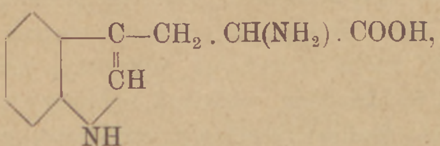
powstający przy gniciu ciał białkowych. Otrzymano go sztucznie w postaci estru według reakcji następującej:



fenilohydrazon estru kw. alhehydopropionowego

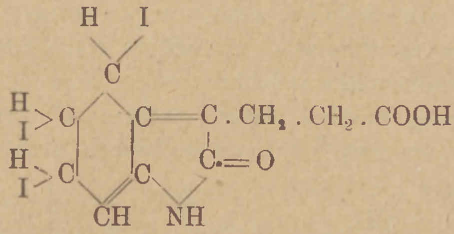


2. Tryptofan. W bliskim stosunku do ciała powyższego stoi t. zw. *tryptofan*, produkt rozkładu ciał białkowych pod wpływem trypsyny. Tryptofan zbudowany w myśl wzoru następującego:



można nazwać kwasem β-indolilo-α-aminopropionowym.

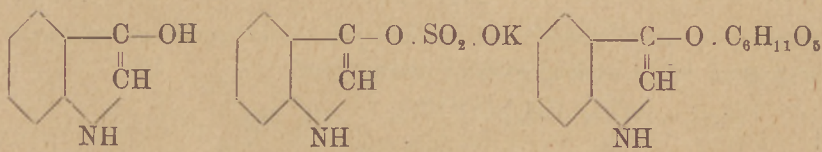
3. **Tyroksyna** stoi w bliskim stosunku do tryptofanu, ma bowiem budowę:



Znajduje się w tarczycy i ma doniosłe zadanie fizjologiczne.

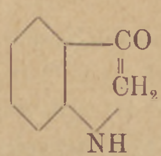
γ) **Hydroksylowe pochodne indolu i ich produkty utlenienia** są dość dokładnie zbadane.

1. **Indoksyl** jest najważniejszym ich przedstawicielem. Znajduje się w postaci estru kwasu siarkowego w moczu, a w postaci glikozydu w liściach roślin indygodajnych; pierwszy nosi nazwę indykanu zwierzęcego, drugi roślinnego:

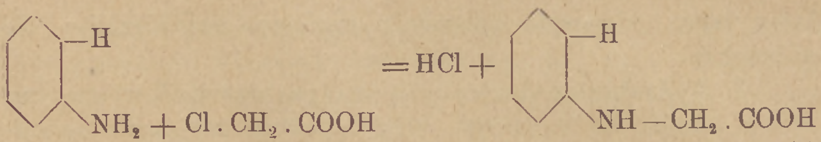


indoksyl — indykan zwierzęcy — indykan roślinny

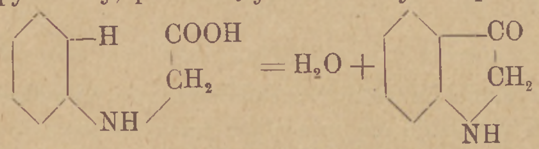
Indoksyl należy do ciał tautomerycznych; reaguje nietylko w myśl powyższego wzoru hydroksylowego, ale także ketonowego



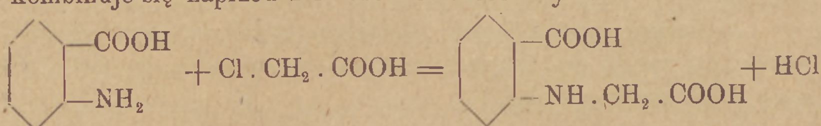
Krystalizuje się w jasno-żółtych kryształkach o punkcie topliwości 85°. Pod wpływem tlenu powietrza przemienia się w barwnik błękitny t. zw. indygotynę. Znamy obecnie kilka dobrych syntez tego ciała, które w technice odgrywają bardzo ważną rolę. Pierwsza polega na działaniu wodzianu sodowego w temperaturach wyższych na kwas feniloaminooctowy, otrzymany przy ogrzewaniu aniliny z kwasem jednochlorooctowym:



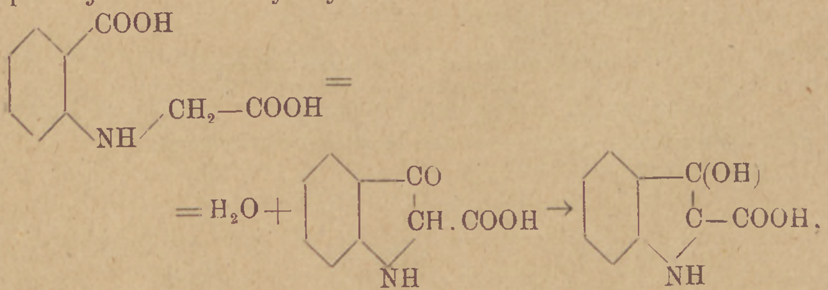
Pod wpływem alkaljów w wyższych temperaturach (300—305°) grupa hydroksylowa układu karbonilowego reaguje z atomem wodoru, stojącym w pozycji orto do grupy NH, przyczem wytwarza się pierścień pyrrolowy, prowadzący do indoksylu w postaci ketonowej:



Metoda ta nie daje dobrych wyników, gdyż utworzony indoksyl ulega pod wpływem stopionego wodzianu potasowego rozkładowi. Ulepszono ją znacznie stosując w powyższej reakcji zamiast wodzianu potasu amid sodowy $Na . NH_2$, wytwarzający się przy przepuszczaniu amonjaku przez roztopiony sód metaliczny. Pod wpływem amidu sodowego kwas fenilo-amino-octowy przemienia się w indoksyl już w temp. 180—240°, w której rozkład indoksylu zachodzi tylko w nieznacznym stopniu. Indoksyl zaś pod wpływem tlenu powietrza przemienić można w indygotynę (por. niżej). Inna metoda produkcji indoksylu opiera się na przemianie kwasu o-karbono-fenilo-aminooctowego w kw. *indoksylowy*. Kwas antranilowy kombinuje się naprzód z kwasem chlorooctowym:

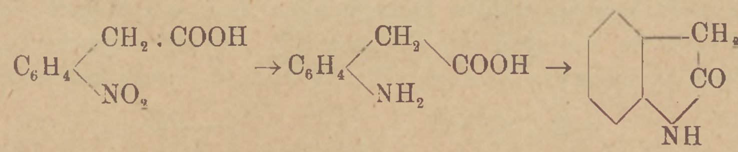


a utworzony kwas o-karbono-feniloaminooctowy poddaje się działaniu wodzianu potasowego w temp. wyższych; w tych warunkach powstaje kwas indoksylowy

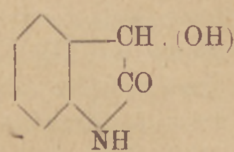


który łatwo odszczepia bezwodnik węglowy, przemieniając się w indoksyl.

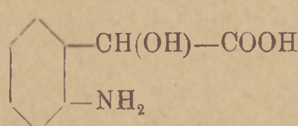
2. **Hydroksyindol** może być uważany za bezwodnik wewnętrzny kwasu o-amino-fenilooctowego, który powstaje gdy kwas o-nitro-fenilooctowy poddaje się redukcji ortęcią sodową:



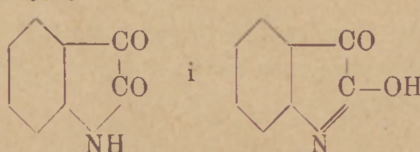
Hydroksyindol jest izomerem indoksylu; jest związkiem znacznie trwalszym. Krystalizuje się w białych igłach o punkcie topl. 120°, posiada zarówno własności kwaśne, jak zasadowe. Pod wpływem środków utleniających przemienia się w *dwuhydroksyindol*:



który można uważać za bezwodnik kwasu o-amino-migdałowego:

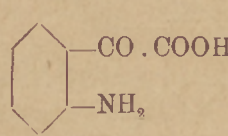


3. **Izatyna** jest dalszym produktem utleniania dwuhydroksy-indolu; należy do ciał tautomerycznych, reagujących w myśl dwu wzorów konstytucyjnych:

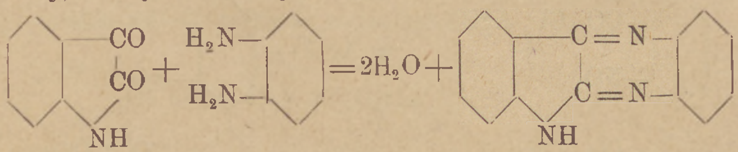


I postać laktamowa II postać laktimowa

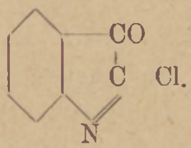
Według wzoru pierwszego izatynę należy uważać za bezwodnik wewnętrzny kwasu o-amino-benzoilomrówkowego:



Wzór I odpowiada prawdopodobnie izatynie w stanie stałym i w roztworach kwaśnych; dowodem tego jest, że z o-fenilendwuaminem reaguje na podobieństwo o-dwuketonów, dając związek azynowy, zwany indofenazynem:

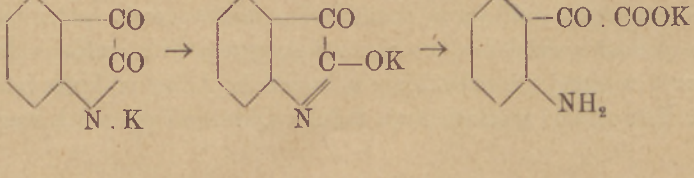


Za wzorem zaś hydroksylowym (II) przemawia okoliczność, że izatyna reaguje z pięciochlorkiem fosforu, dając ciało budowy:

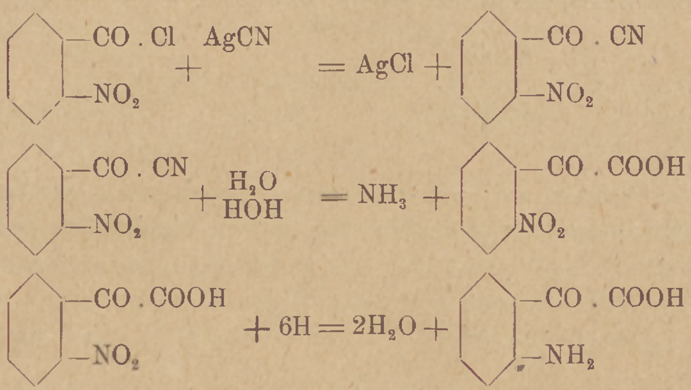


Zdolność ciał reagowania w myśl dwu różnych wzorów konstytucyjnych tłumaczy się obecnie, przyjmując, że roztwory ich zawierają mieszaninę obu postaci, które znajdują się w równowadze. Z chwilą, gdy roztwór takiej mieszaniny zetknie się z odczynnikiem reagującym wyłącznie tylko z jedną jej częścią składową, równowaga pierwotna ulega zmianie; wytwarzają się nowe ilości odmiany do reakcji z odczynnikiem zdolnej i proces ten odbywać się będzie tak długo, aż całość ulegnie reakcji z odczynnikiem. Odnosi się więc wrażenie jak gdyby badane ciało było jednolitem i zachowywało się jednoznacznie wobec danego odczynnika. Tak samo rzecz się ma przy stosowaniu odczynnika reagującego z drugą odmianą. Pogląd ten na odmiany tautomeryczne znalazł poparcie w nowszych czasach; udało się bowiem ciała, dające zjawisko tautomerji, rozłożyć na dwie odmiany, które bardzo łatwo wzajem się przeobrażają (por. str. 196).

Izatyna rozpuszcza się w wodzianie potasowym początkowo z zabarwieniem czerwonem; barwa ta niebawem ustępuje miejsca żółtej, a przy ogrzewaniu znika zupełnie, przyczem zachodzi rozwarcie pierścienia pyrrolowego i wytworzenie się kwasu izatynowego:

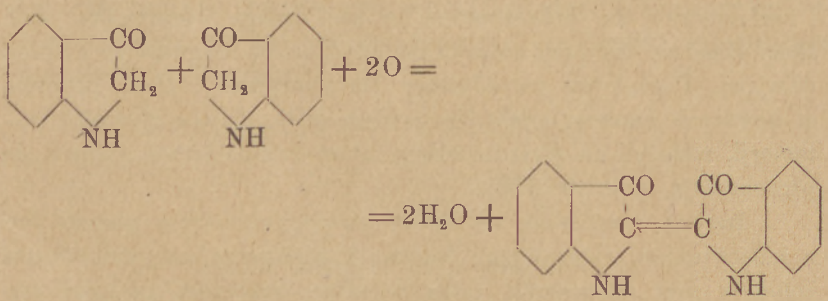


Syntezę kwasu izatynowego i izatyny, która jest, jak widzimy, bezwodnikiem poprzedniego, uskutecznili **Claisen** i **Shadwell** zapomocą następujących przemian:



Izatyna kondensuje się łatwo z tiofenem i pyrrolem w obecności kwasu siarkowego. Z pierwszym daje indofenin $C_{12}H_7NOS$, a z drugim pyrroloindofenin $C_{24}H_{18}N_4O_3$. Oba te ciała mają barwę błękitną.

4. Indygotyna. Indygotyna jest głównym składnikiem t. zw. indyga, barwnika stosowanego na wielką skalę w farbiarstwie. Sztucznie otrzymał po raz pierwszy indygotynę **Nencki**, poddając indol działaniu ozonu. Obecnie produkuje się indygotynę fabrycznie, poddając indoksyl działaniu powietrza:



Potrzebny do syntezy indoksyl otrzymuje się z kwasu fenilo-amino-octowego lub jego pochodnej o-karbonowej (patrz wyżej), które poddane działaniu wodzianu potasowego lub amidu sodowego w temp. wyższej przeobrażają się w indoksyl lub w kwas indoksylowy. Ten ostatni wreszcie daje indoksyl, tracąc bezwodnik węglowy.

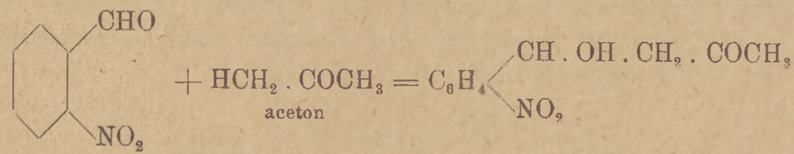
Problemat fabrykowania kwasu antranilowego rozwiązała technika w sposób następujący: naftalen utlenia się, przyczem powstaje kwas ftalowy, względnie jego bezwodnik; bezwodnik ftalowy daje z amonjakiem imid ftalowy, który poddany działaniu podchlorynu sodowego przeobraża się w kwas antranilowy:

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CO\\CO\end{array}\right\rangle NH + NaOCl + 3NaOH =$$

$$= C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}NH_2\\COONa\end{array}\right. + Na_2CO_3 + NaCl + H_2O.$$

Syntezę indygotyny z kwasu indoksylowego lub indoksylu zawdzięczamy H e u m a n n o w i.

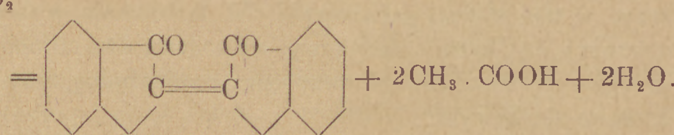
Inna synteza indygotyny, która w praktyce ma także pewne, ale znacznie mniejsze zastosowanie, polega na przemianach uwidocznionych zapomocą schematów następujących:



aldehyd o-nitrobenzoesowy

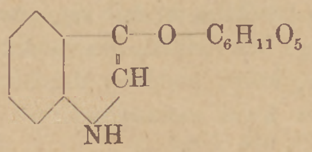
Przemiana zachodzi pod wpływem wodzianu potasowego; powstający produkt kondensacji, zwany ketonem kwasu o-nitrofenilomlecznego, jest ciałem nietrwałem, przeobrażającem się w indygotynę:

$$2C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CH . OH . CH_2 . COCH_3\\NO_2\end{array}\right. =$$



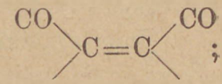
Co się tyczy powstawania indygotyny naturalnej, to udało się udowodnić, że liście roślin indygodajnych zawierają glikozyd indoksylu, zwany indykanem roślinnym, który bardzo łatwo ulega rozszczepieniu na indoksyl i cukier gronowy, zarówno pod wpływem fermentów, jakoteż ciał działających hydrolitycznie, n. p. kwa-

sów. Budowa tego glikozydu odpowiada wzorowi następującemu:

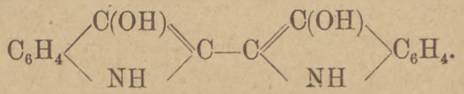


Indoksyl wytworzony przy rozkładzie hydrolitycznym tego glikozydu ulega następnie utlenieniu na indygotynę.

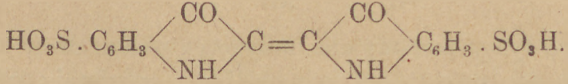
Indygotyna krystalizuje się w anilinie w postaci małych igiełek, nierozpuszczalnych w wodzie, alkoholu, eterze, alkaljach i rozcieńczonych kwasach. Chloroform rozpuszcza je nieco. W stężonym kwasie siarkowym rozpuszcza się bez zmiany, przy ogrzewaniu zaś ulega sulfonowaniu.

Grupą chromoforową indygotyny jest układ  ;

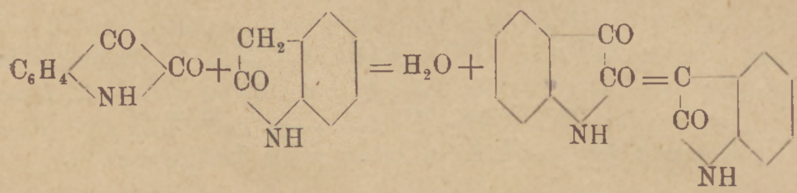
z chwilą gdy układy karbonilowe ulegają przemianie w hydroksylowe, otrzymuje się z indygotyny ciało bezbarwne zwane *bielą indygową*. Przemiana ta zachodzi pod wpływem środków redukcyjnych. Bieli indygowej nadają wzór następujący:



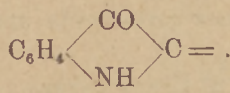
W odróżnieniu od indygotyny produkt jej redukcji rozpuszcza się łatwo w płynach alkalicznych. Na tym fakcie opiera się metoda farbowania indygotyną. Materję przeznaczoną do farbowania zanurza się w alkalicznym rozczynie bieli indygowej, która wsiąka do włókien. Późniejsze wystawienie tkaniny, w ten sposób traktowanej, na działanie powietrza powoduje odtworzenie indygotyny, a tem samem zabarwienie. W farbowaniu wełny ma zastosowanie t. zw. karmin indygowy, sól sodowa dwusulfonowego kwasu indygotyny, otrzymanego przy ogrzewaniu indygotyny z stężonym kwasem siarkowym:



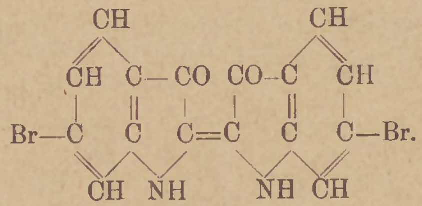
5. Indyrubina jest izomerem indygotyny. Znajduje się jako przymieszka w naturalnem indygu. Sztucznie otrzymuje się ją kombinując indoksyl z izatyną w obecności alkaljów lub kwasów:



Indyrubina rozpuszcza się w alkoholu, eterze i chloroformie, dając roztwory czerwone. Jest ona podobnie jak indygotyna przedstawicielem t. zw. indogenidów, które powstają przy podstawieniu atomu tlenu przez grupę indogenową:

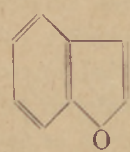


6. Purpura fenicka wyosobniona z niektórych ślimaków morskich, zwłaszcza *Murex brandaris* jest dwubromoindygotyną:

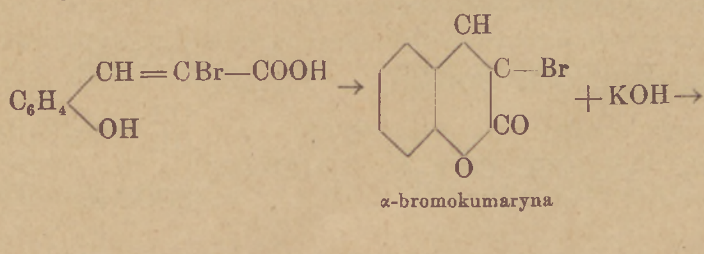


b) Grupa benzofuranu.

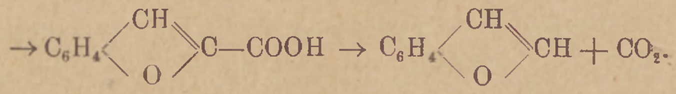
Benzofuran jest układem kombinowanym benzenu i furanu. Nosi też nazwę kumaronu:



Sztucznie otrzymuje się kumaron z bezwodnika kwasu α-bromokumarynowego przez działanie wodzianu sodowego:



α-bromokumaryna



kwas kumarylowy kumaron

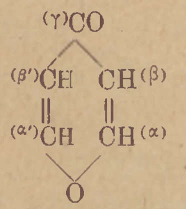
Kumaron jest składnikiem smoły węgla kamiennego.

Układ kombinowany benzenu z tiofenem, t. zw. tionaften, jako mniej ważny, pomijamy.

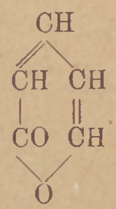
III. Heterocyklowe połączenia sześcioczłonowe.

a) Grupa pyronu.

Układ pyronowy składa się z pięciu atomów węgla i jednego atomu tlenu; jeden z węgli stoi oprócz tego w związku z innym atomem tlenu i zależnie od położenia grupy karbonilowej rozróżniamy układ α- i γ-pyronowy:



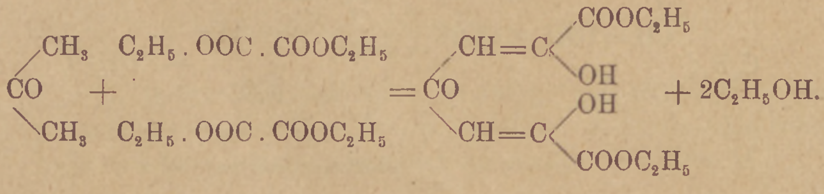
γ-pyron



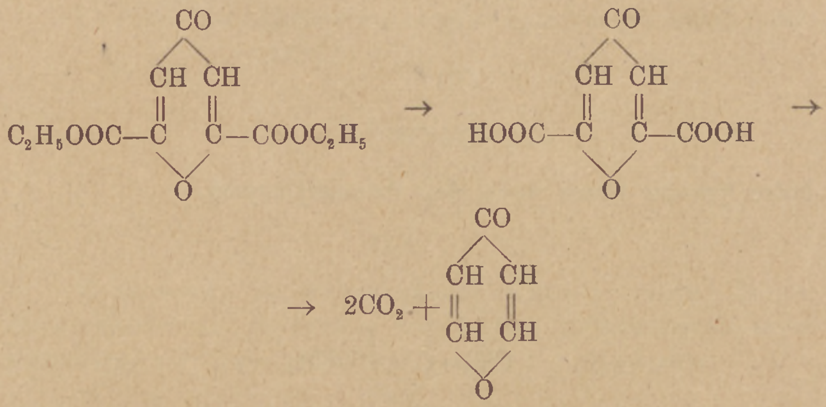
α-pyron

Układ α pyronowy poznaliśmy już w kumarynach (str. 427). Znacznie ważniejszym jest układ γ-pyronowy, który występuje jako układ charakterystyczny niektórych produktów roślinnych.

Sztucznie otrzymano pyron na mocy przemian następujących. Aceton kondensuje się, pod wpływem alkoholanu sodowego z dwoma cząsteczkami estru kwasu szczawiowego, przyczem powstaje ester kwasu acetonodwuszczawiowego :

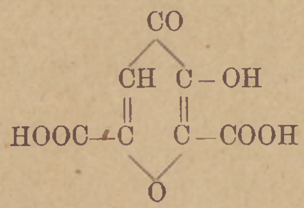


Utworzony ester traci przy gotowaniu alkoholowego jego roztworu cząsteczkę wody, dając ester kwasu chelidonowego; z estru można otrzymać wolny kwas *chelidonowy*, a z niego przy odszczepieniu dwu cząsteczek bezwodnika węglowego *γ-pyron*:

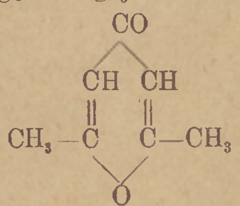


γ-Pyron jest ciałem topniejącem w temp. 32°.

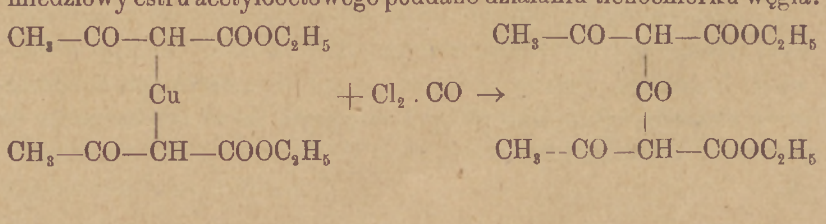
Pochodną hydroksydwukarbonową, t. zw. *kwas mekonowy*, wyosobniono z opium:



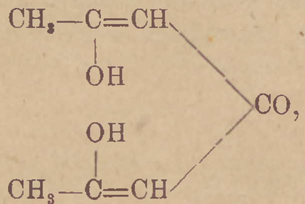
Na szczególną uwagę zasługuje *dwumetylopyron* budowy:



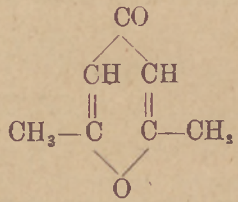
otrzymany przez Colliega i Tichle'a w sposób następujący. Związek miedziowy estru acetylooctowego poddano działaniu tlenochlorku węgla:



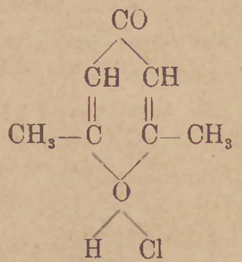
Otrzymany produkt kondensacji gotuje się z kwasem siarkowym lub solnym, przyczem przejściowo wytwarza się ciało budowy:



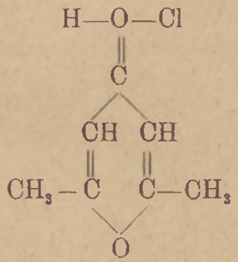
które wreszcie tracąc wodę, daje dwumetylopyron:



Związek ten zachowuje się niezwykle wobec kwasów, łączy się mianowicie z niemi, dając połączenia mające charakter soli, które nazwano solami *oksonowemi* w przypuszczeniu, że zawdzięczają swe istnienie własności tlenu odgrywania niekiedy roli pierwiastka czterowartościowego:



albo



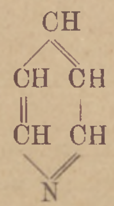
chlorowodorek dwumetylopyronu.

Budowy tych soli nie wyjaśniono jeszcze we wszystkich szczegółach. W roztworach wodnych nie istnieją, ulegając całkowitej hydrolizie. Zresztą stwierdzono, że dwumetylopyron oddziaływa niekiedy także jako słaby kwas, czyli, że w istocie należy do związków t. zw. amfoterowych.

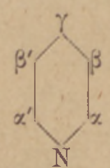
b) Grupa pirydyny.

Jednym z najważniejszych układów heterocyklowych jest pirydyna, której pochodne występują w postaci t. zw. alkaloidów w różnych roślinach.

Pirydyna jest układem sześcioczłonowym budowy następującej:



W harmonji z tym schematem stoją własności pirydyny. Stwierdzono mianowicie, że istnieją trzy szeregi jednosubstytuowanych pochodnych pirydyny, rozróżniane jako α, β i γ-pochodne:



i że pirydyna zachowuje się na podobieństwo trzeciorzędnej zasady. W odniesieniu do benzenu można ją uważać za produkt podstawienia jednej grupy metynowej benzenu przez atom azotu.

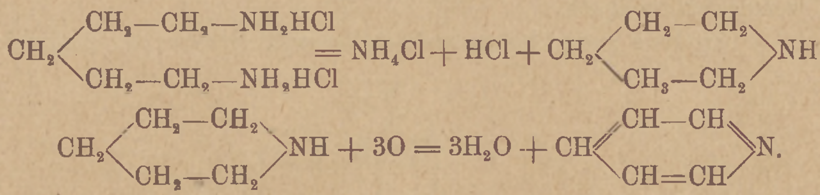
Pirydyna i niektóre jej homologi znajdują się wśród produktów suchej destylacji węgla kamiennego, torfu, drzewa i kości. Najlepszym materjałem źródłowym do jej otrzymywania jest smoła węgla kamiennego.

Pirydyna jest płynem bezbarwnym, o zapachu przykrym. Wre w temp. 114·5°. Pozpuszcza się w wodzie, alkoholu i eterze. Z kwasami wytwarza sole, z pośród których na wyróżnienie zasługuje sól kwasu żelazocyjanowodorowego, która z powodu nierozpuszczalności może mieć zastosowanie do wyosobniania pirydyny.

Wobec środków utleniających pirydyna zachowuje się nader odpornie. Z kwasem siarkowym daje w temp. 300° kwas sulfonowy. Pod wpływem środków redukujących przeobraża się w zasadę drugorzędną, t. zw. piperydynę.

Sztucznie można otrzymać pirydynę zapomocą kilku metod. Najprostsza polega na suchej destylacji chlorowodorku pięciomety-

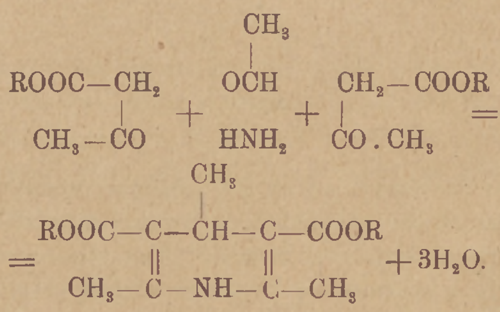
lenodwuaminu, który tracąc chlorek amonowy przeobraża się w piperydynę. Ta ostatnia wreszcie daje pod wpływem środków utleniających pirydynę:



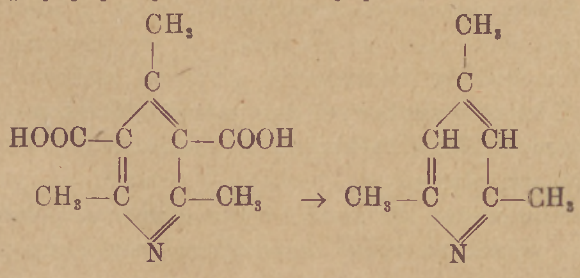
Mniej przejrzysta jest t. zw. synteza pyrogeniczna, polegająca na działaniu acetylenu na cyjanowodór w temp. wysokiej:

$$2C_2H_2 + CNH = C_5H_5N.$$

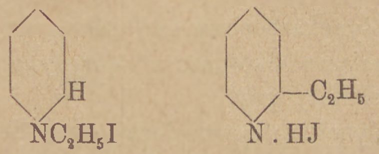
Niektóre wyższe homologi otrzymuje się łatwo zapomocą syntezy odkrytej przez H a n t z s c h a, która polega na ogrzewaniu estru kwasu acetylooctowego z aldehydem i amonjakiem:



Otrzymuje się w ten sposób ester dwukarbonowego kwasu dwuhydrokolidyny, który pod wpływem kwasu azotawego traci dwa atomy wodoru, przeobrażając się w ester kwasu kolidynodwukarbonowego. Środki zmydlające powodują odszczepienie dwu grup karbonowych ostatnio wspomnianego związku i utworzenie trójmetylopirydyny czyli t. zw. kolidyny:

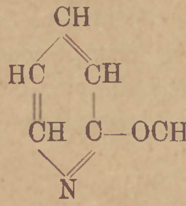


Homologi pirydyny można zresztą otrzymać także według metody stosowanej do otrzymywania homologów pyrrolu. Pirydyna reaguje z jodkami alkilów, wytwarzając jodki czwartorzędne, które przy ogrzewaniu ulegają międzycząsteczkowemu przekształceniu:

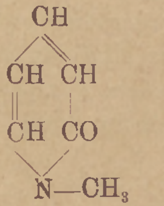


1. **Chlorowcowe pochodne** nie powstają łatwo przy bezpośredniem działaniu chlorowców na pirydynę. Dogodniejsza metoda polega na ogrzewaniu hydroksypirydyn z pięciochlorkiem fosforu. Pochodne chlorowcowe szeregu α i γ odznaczają się szczególniejszą energją reagowania z amonjakiem, hydrazynem etc.

2. **Hydroksypirydyny** otrzymuje się najłatwiej z odpowiednich kwasów karbonowych przy suchej destylacji, w których to warunkach zachodzi rozkład z wydzieleniem bezwodnika węglowego. Są to ciała dobrze się krystalizujące. α i γ-Hydroksypirydyna reagują w myśl dwu wzorów konstytucyjnych, t. j. należą do szeregu ciał tautomerycznych; stwierdzono, że przy metylowaniu każdy z wspomnianych związków daje dwa różne etery metylowe, którym odpowiadają wzory następujące:



α-metoksypirydyna

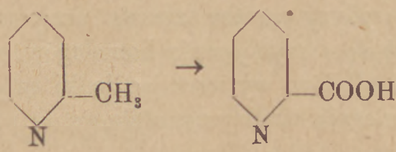


N-metylopirydon

Hydroksypirydyny zachowują się na podobieństwo aminofenolów, dają sole zarówno z kwasami, jak z zasadami.

3. **Kwasy pirydynokarbonowe** powstają w warunkach analogicznych jak benzenokarbonowe, t. j. przez utlenianie homologów pirydyny, przyczem układ boczny ulega spaleniu na karbonowy.

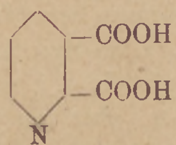
Kwas α-pirydynokarbonowy czyli pikolinowy powstaje przy utlenianiu α-metylopirydyny czyli α-pikoliny:



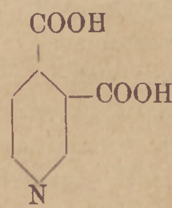
Kwas β-pirydynokarbonowy czyli nikotynowy otrzymano po raz pierwszy przy utlenianiu nikotyny, a γ-pirydynokarbonowy z γ-alkilowych pochodnych pirydyny.

Kwasy pirydynokarbonowe ulegają przy destylacji rozkładowi na bezwodnik węglowy i pirydynę; posiadają charakter zarówno kwaśny jak alkaliczny.

4. Kwasy pirydyno-dwukarbonowe. Z pośród kwasów dwukarbonowych przytoczymy chinolinowy, wytwarzający się przy utlenianiu chinoliny i cynchomeronowy. otrzymany z różnych alkaloidów kory chinowej:



kwas chinolinowy



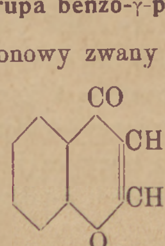
kwas cynchomeronowy

5. Piperydyna czyli sześciohydropirydyna jest przedstawicielem produktów uwodoronienia pirydyny. Otrzymano ją po raz pierwszy przy rozkładzie alkaloidu zwanego piperyną, występującego w pieprzu. Jest to ciecz o zapachu amonjakalnym, łatwo rozpuszczalna w wodzie, alkoholu. eterze i benzenie, wrząca w temp. 105°.

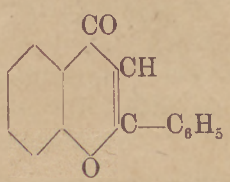
IV. Kondensowane układy heterocyklowe sześcioczłonowe.

a) Grupa benzo-γ-pyronu.

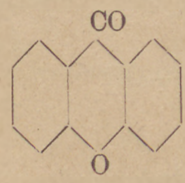
Układ benzeno-γ-pyronowy zwany także *chromonowym*:



jest, jak wykazały prace St. Kostaneckiego, podstawą licznych barwników naturalnych roślinnych, podobnie jak *flawon* i *ksanton*, które stoją w bliskim do tamtego stosunku:



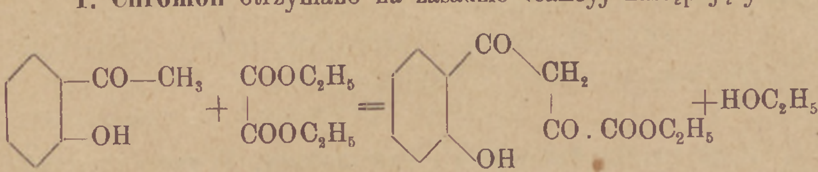
flawon czyli β-fenilo-benzeno-γ-pyron



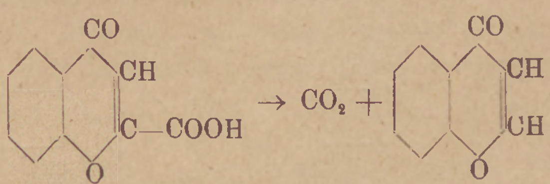
ksanton czyli dwubenzeno-γ-pyron.

Liczne syntezy tych układów i ciał od nich pochodzących uskutecznił Kostanecki, kombinując o-hydroksyacetofenony z estrem szczawiowym.

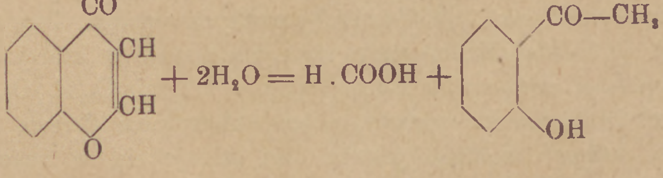
1. **Chromon** otrzymano na zasadzie reakcyj następujących:



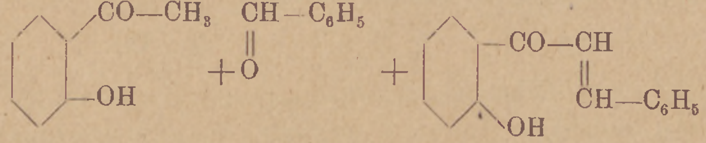
Kondensacja powyższa zachodzi pod wpływem metalicznego sodu. Produkt tej kondensacji poddany działaniu wrzącego alkoholowego roztworu chlorowodoru traci cząsteczkę wody, ulegając jednocześnie zmydleniu, przyczem powstaje kwas karbonowy chromonu:



który poddany destylacji odszczepia bezwodnik węglowy, wytwarzając chromon. Chromon krystalizuje się w białych igiełkach o punkcie topliwości 59°. Przy gotowaniu z alkoholanem sodowym rozkłada się na o-hydroksy-acetofenon i kwas mrówkowy:

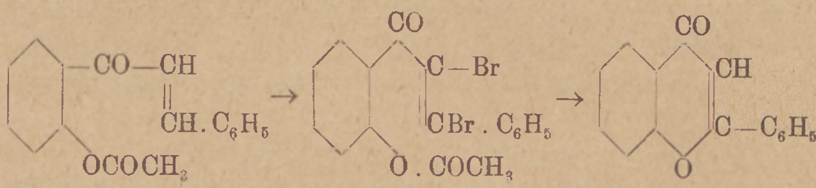


2. Flawon powstaje z *hydroksychalkonu*, produktu kondensacji o-hydroksyacetofenonu z aldehydem benzoesowym:



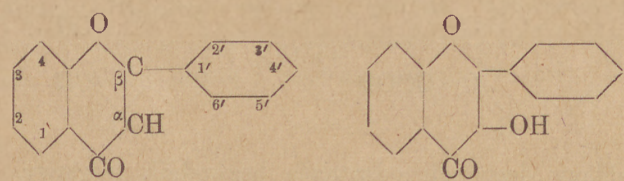
hydroksychalkon

Hydroksychalkon naprzód się acetyluje, następnie bromuje, a otrzymany dwubromek poddaje działaniu alkoholowego roztworu wodzianu potasowego:



flawon

3. Barwniki flawonowe i flawonolowe. W podobny sposób otrzymano szereg hydroksylowych pochodnych flawonu, które się okazały identyczne z roślinnemi żółtemi barwnikami, z pośród których liczne mają oddawna zastosowanie w farbiarstwie jako barwniki mordantowe. W celu łatwiejszego odróżnienia licznych możliwych izomerów zaproponował Kostanecki następujące schematy dla flawonu i flawonolu:

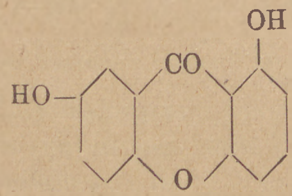


flawon flawonol

Barwnik znajdujący się w pączkach kwiatowych topoli, zwany *chryzyną*, jest 1,3-dwuhydroksyflawonem; *luteolina*, barwnik rezedy, 1, 3, 3′, 4′-czterohydroksyflawonem; *fizetyna* 3, 3′, 4′-trójhydroksyflawonolem; *kwercetyna* 1, 3, 3′ 4′-czterohydroksyflawonolem. Ten ostatni barwnik jest składnikiem kory kwercytrynowej, w której występuje w postaci ramnozydu, kwercytryny, o składzie $C_{21}H_{22}O_{12}$. *Moryna* jest izomerem kwercetyny, i jest składnikiem drzewa *Morus tinctoria*, którego ekstrakt jeszcze dziś stosuje się w znacznych

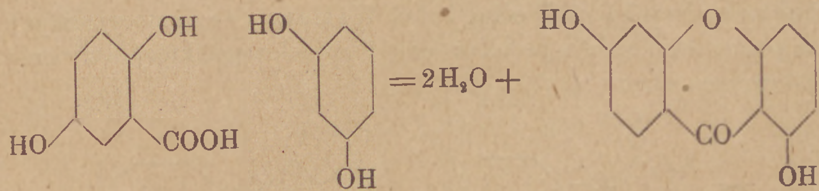
ilościach w farbiarstwie wełny. *Apigenina* jest 1, 3, 4′-trójhydroksyflawonem; jest to produkt hydrolitycznego rozkładu apiiny, glikozydu wyosobnionego z pietruszki. *Datyscetyna* wreszcie, występująca jako glikozyd datyscyna w *Datisca cannabina* jest 1, 3, 2′-trójhydroksyflawonolem. (Leśkiewicz, Marchlewski).

Co się tyczy wreszcie pochodnych dwubenzeno-γ pyronu, to najważniejsza jest dwuhydroksylowa budowy:

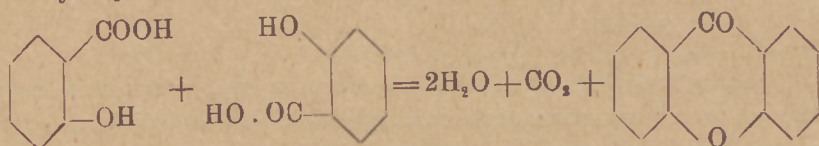


zwana *euksantonem*, występująca w barwniku zwanym *piuri* albo *Jaune indien*, po części w związku z kwasem glikoronowym.

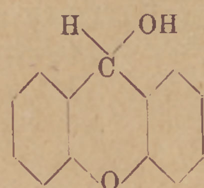
Syntetycznie otrzymano euksanton, kombinując kwas hydrochinonokarbonowy z rezorcyną:



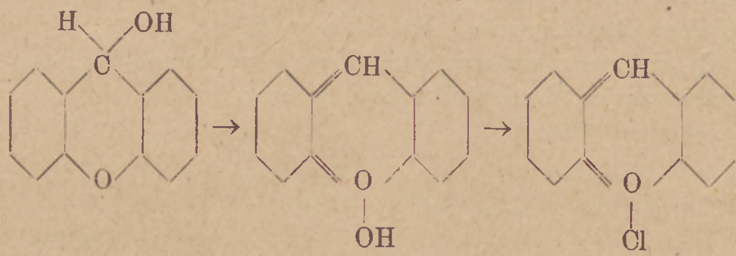
Ksanton otrzymano w podobny sposób, kondensując kwas salicylowy przez ogrzewanie z bezwodnikiem octowym:



Na uwagę zasługuje fakt, że ksanton pod wpływem środków redukujących przemienia sią w tak zw. *ksanthydrol*:



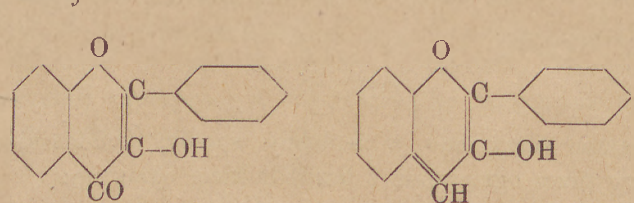
który przekształca się samorzutnie w zasadę oksonową, która podobnie jak dwumetylopyron reaguje z kwasami, dając odpowiednie sole:



pseudozasada (I) zasada oksonowa (II) chlorek

Wzory zatem I i II stoją w takim samym do siebie stosunku jak karbonilowy związek fuksyny do samej zasady fuksynowej (por. str. 367).

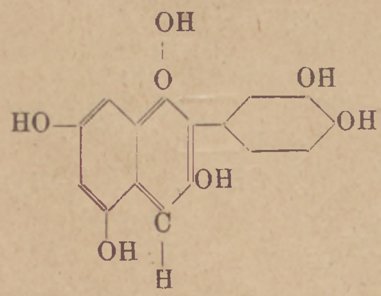
4. **Antocyjanidyny** są barwnemi komponentami *antocyjanów*, glikozydów lub galaktozydów powodujących barwę kwiatów, owoców i obumierających liści. Według badań Willstättera antocyjanidyny są pochodnemi układu redukowanego flawonolowego, który nazwiemy *antocyjanolowym*:



flawonol antocyjanol

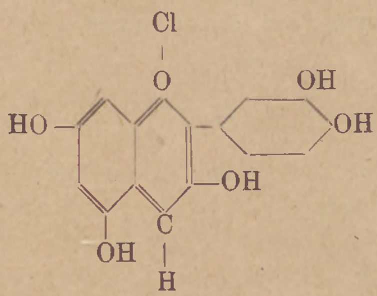
Antocyjanidyny wyróżniają się tem, że tlen pierścienia heterocyklowego ma własności silnie zasadowe, podobnie jak układu γ-pyronowego, i przyłącza z łatwością kwasy organiczne i nieorganiczne. Z drugiej strony mają też własności kwaśne, dzięki zawartości grup wodorotlenowych. Najlepiej zbadano dotychczas barwnik bławatka, róży, pelargonji i *Delphinium Consolida L.*

Cyjanidynie, składnikowi barwnemu cyjaniny bławatka, nadają budowę:

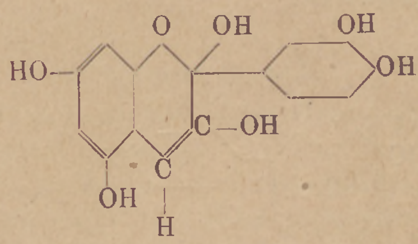


I (barwa fioletowa, własności zasadowe)

Pod wpływem chlorowodoru daje powyższe ciało chlorek cyjanidynowy barwy brunatno-czerwonej (wzór II), a samorzutnie przekształca się w ciało bezbarwne (III).



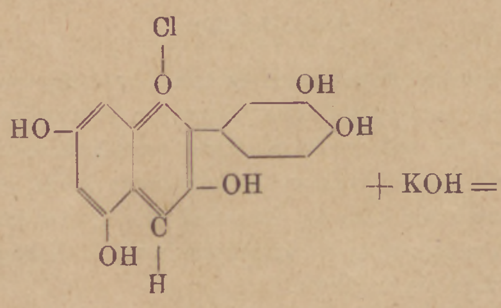
II

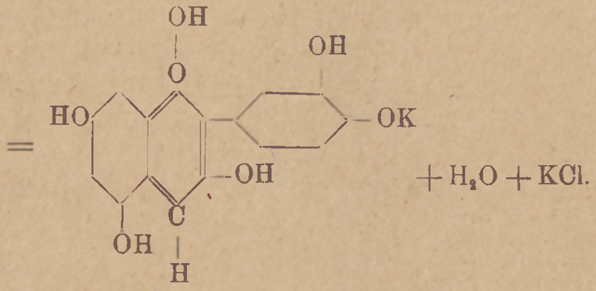


III

Ciała I i III stoją zatem w takim stosunku do siebie jak wodzian amonowy barwnej zasady fuksynowej do bezbarwnej pochodnej karbinolowej (por. str. 367), czyli że ciało III jest pseudozasadą.

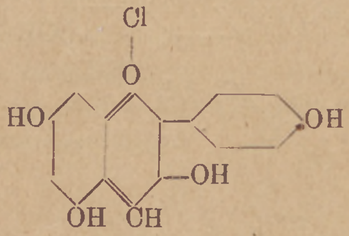
Pod wpływem wodorotlenku potasowego chlorek cyjanidynowy przekształca się w związek potasowy o barwie błękitnej. Przemianę tę charakteryzują prawdopodobnie wzory następujące:



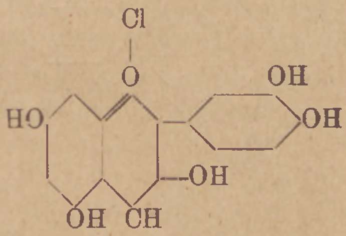


Podstawą barwnika róży jest cyjanidyna bławatka, ale podczas gdy w bławatku mamy cyjanidynę w związku z potasem, w róży jest ona w związku z jakimś organicznym kwasem.

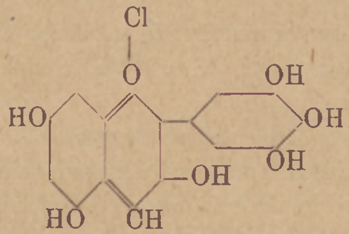
Antocyjanidyny różnych kwiatów różnią się ilością grup hydroksylowych w układzie antocyjanolowym, jak poucza następujące zestawienie:



chlorek pelargonidyny



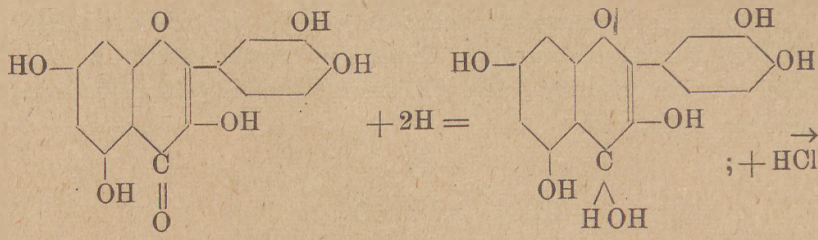
chlorek cyjanidyny



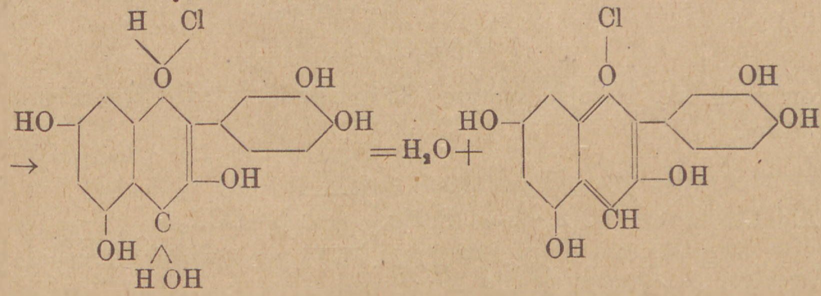
chlorek delfinidyny.

Alkalja stężone, zastosowane w temp. wyższej, powodują rozkład wszystkich antocyjanidynów, przyczem wszystkie dają floroglicynę a obok niej pelargonidyna kwas para-hydroksybenzoesowy, cyjanidyna kwas protokatechowy a delfinidyna kwas galusowy.

Wzory powyższe każą się domyślać ścisłego związku pomiędzy pochodnemi flawonolowemi i antocyjanolowemi. Następujące n. p. przemiany wydają się możliwe:



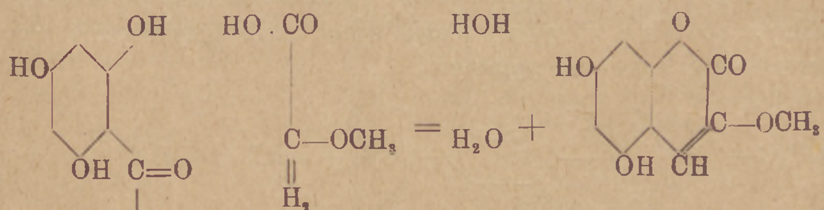
kwercetyna



chlorek cyjanidyny

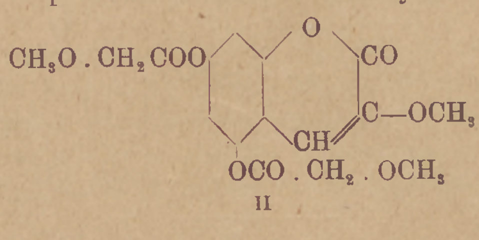
Przemiana taka istotnie dała się urzeczywistnić przez redukcję kwercetyny w temp. 35° w roztworze kwaśnym.

Wreszcie uskuteczniono też syntezę jednej z antocyjanidyn, mianowicie pelargonidyny. Punktem wyjścia był metoksydwuhydroksykumaryn, który otrzymano kondensując aldehyd floroglicynowy z kw. metoksy-octowym, w obecności bezwodnika tego kwasu:



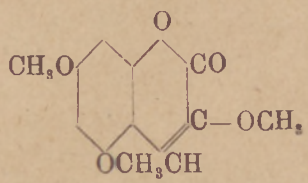
I

wolne grupy hydroksylowe rdzenia benzenowego jednocześnie ulegają acylowaniu przez bezwodnik kw. metoksyoctowego:

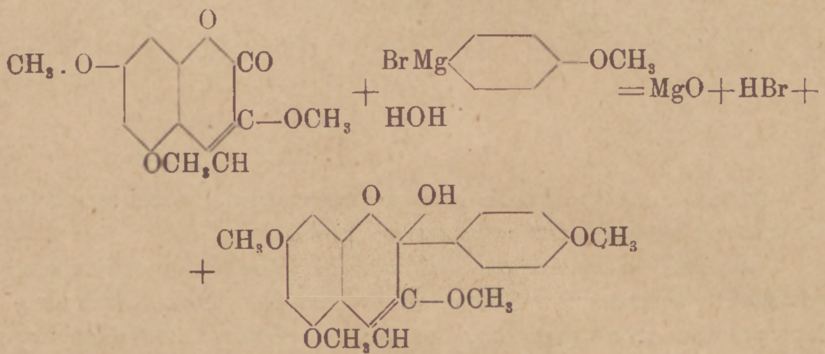


II

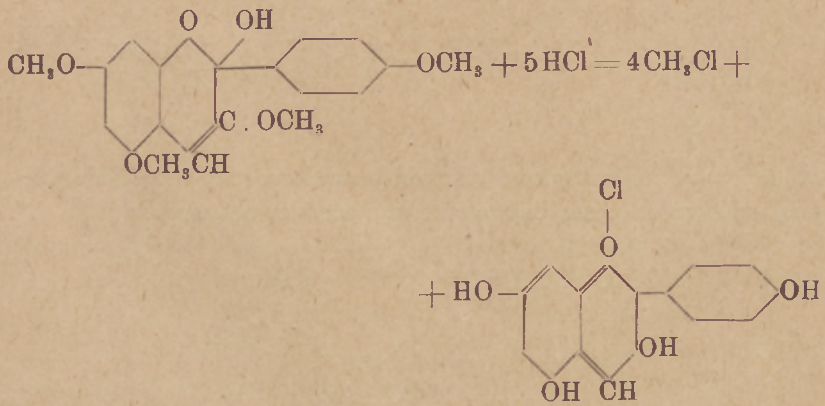
Uzyskaną kumarynową pochodną zmydla się działaniem ługu sodowego a następnie metyluje działaniem dwuazometanu w obecności acetonu (por. str. 112). Uzyskaną wreszcie trójmetoksylową pochodną kumarynu:



kombinuje się, stosując syntyzę Grignarda, z anizylobromomagnezem:

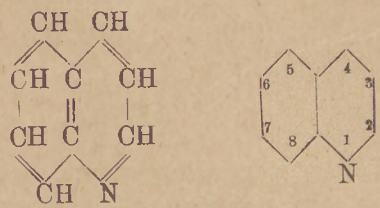


Wreszcie ogrzewając powyższy produkt kondensacji z kwasem solnym powoduje się odszczepienie trzech grup metylowych i wytworzenie chlorku antocyjaniny:



b). Grupa chinoliny.

1. **Chinolina** stoi w takim samym stosunku do pirydyny, jak naftalen do benzenu. Jest to układ sprzężony benzenu i pirydyny:



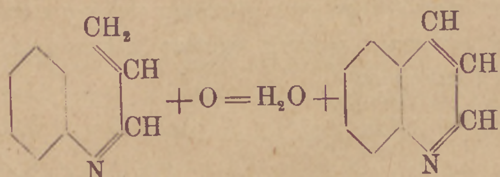
Chemja chinoliny jest nader skomplikowana. Rzut oka na powyższy wzór przekona, że jednosubstytuowane pochodne mogą występować w 7 odmianach.

Chinolina jest składnikiem smoły węgli kamiennych i brunatnych a także oleju kostnego. Po raz pierwszy otrzymano ją przy ogrzewaniu alkaloidów kory chinowej z wodorotlenkiem sodowym. Rozpuszcza się łatwo w rozpuszczalnikach organicznych; w wodzie jest nierozpuszczalna. Wobec odczynników zachowuje się, zgodnie z powyższym wzorem, na podobieństwo zasad trzeciorzędnych.

Najdogodniejszą syntezę chinoliny opisał S k r a u p. Polega ona na ogrzewaniu pierwszorzędnej zasady aromatycznej z gliceryną i kwasem siarkowym, w obecności nitrobenzenu lub kwasu arsenowego. Gliceryna w tych warunkach przemienia się naprzód w akroleinę, która kondensuje się z aniliną na t. zw. akroleinoanilinę. Środek zaś utleniający (nitrobenzen) powoduje wreszcie zamknięcie pierścienia chinolinowego:

$$CH_2 : CH - CHO + NH_2 . C_6H_5 = H_2O + CH_2 : CH - CH : NC_6H_5.$$

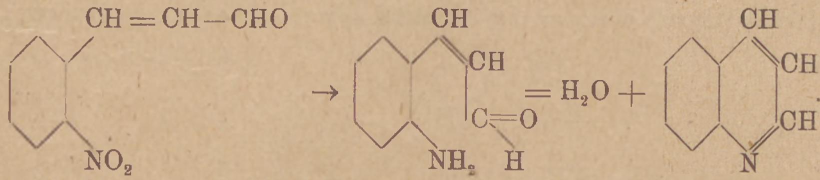
akroleina   anilina   akroleinoanilina



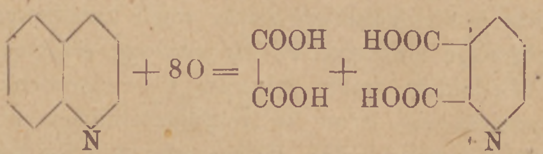
W syntezie powyższej można użyć zamiast aniliny jej homologów, a także pochodnych chlorowcowych, hydroksylowych i sulfonowych, skutkiem czego otrzymuje się pochodne chinoliny, zawierające różne substytuenty w układzie benzenowym.

Niemniej ciekawa jest synteza chinoliny, podana przez B a e y e r a

i Drewsena, polegająca na redukcji aldehydu o-nitrocynamonowego i dająca jasny pogląd na budowę chinoliny:



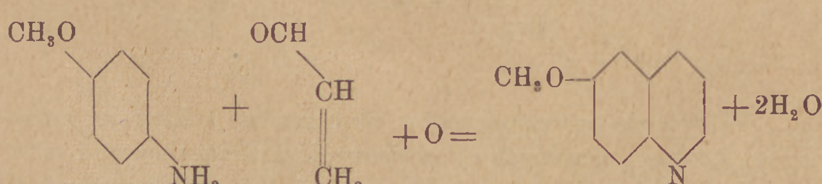
Chinolina jest płynem bezbarwnym, mało rozpuszczalnym w wodzie, łatwo w alkoholu i eterze. Pod wpływem nadmanganianu potasowego chinolina ulega utlenieniu na kwas chinolinowy, fakt, który stoi w zgodzie z powyżej drogą syntetyczną wyprowadzonym wzorem:



Chinolina może więc na zasadzie powyższego faktu być uważana za α-β-dwusubstytuowaną pochodną benzenu.

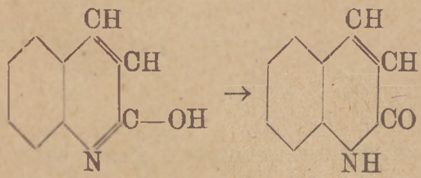
2. Homologi chinoliny powinny istnieć w siedmiu odmianach. Stwierdzono, że istotnie można otrzymać eksperymentalnie wszystkie teoretycznie przewidziane homologi metylowe. Metylochinoliny, zawierające układ metylowy w pierścieniu benzenowym nazwano toluchinolinami. Najlepiej zbadano α-metylochinolinę, czyli chinaldynę i γ-metylochinolinę czyli lepidynę, które wyosobniono ze smoły węgli kamiennych.

3. Hydroksychinoliny są również znane. Jedną z nich otrzymano w postaci eteru metylowego przy stapianiu chininy z wodorotlenkiem potasowym, a sztucznie według syntezy Skraupa, kombinując p-aminoanizol z akroleiną:



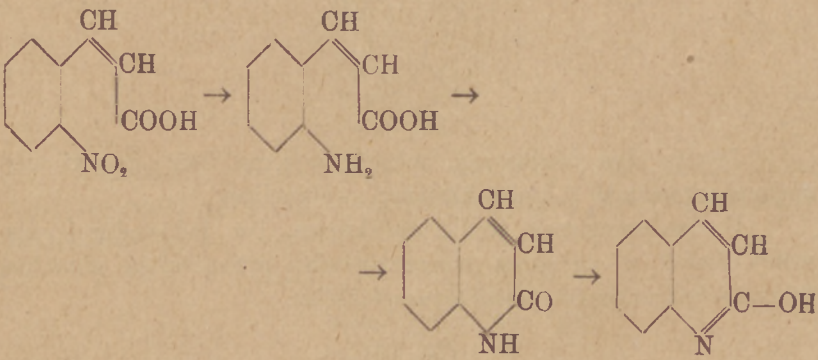
Niektóre hydroksychinoliny dają zjawisko tautomerji, w szczególności zawierające układ hydroksylowy w pozycji α lub γ pier-

ścienia pirydynowego. *Karbostyrol* n. p. może reagować w myśl następujących dwu wzorów konstytucyjnych:

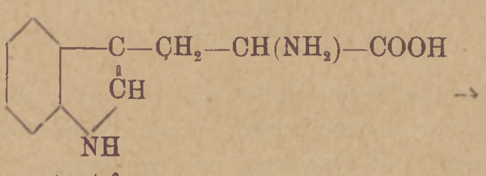


α-hydroksychinolina α-chinolon

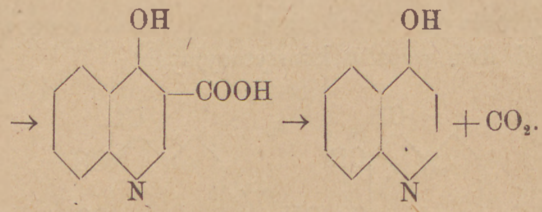
Związków obu odpowiadających pierwszym wzorom nie zdołano wyosobnić, podobnie jak w przypadku hydroksypirydyny, lecz stwierdzono, że przez metylowanie karbostyrolu wytwarzają się zawsze dwie izomeryczne odmiany; jedna zawiera grupę metylową w związku z tlenem, a druga z azotem. Karbostyrol otrzymuje się przy redukcji o-nitro-cynamonowego kwasu. W pierwszem stadjum reakcji wytwarza się odpowiedni aminokwas, który traci wodę, przeobrażając się w bezwodnik:



γ-Hydroksychinolina nosi nazwę *kinuryny.* Otrzymano ją przy utlenianiu cynchoniny, a także przy ogrzewaniu kwasu kinurenowego, produktu przeobrażenia t. zw. tryptofanu w ustroju psa:



tryptofan

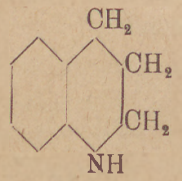


4. Kwasy chinolinokarbonowe znane są w siedmiu odmianach. Zawierające układ karbonowy w pierścieniu benzenowym nazwano chinolinobenzokarbonowemi kwasami.

Kwas α-chinolinokarbonowy otrzymano przy utlenieniu chinaldyny, γ-chinolinokarbonowy przez utlenienie cynchoniny.

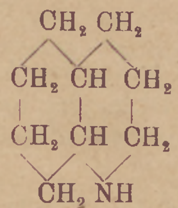
Znane są też hydroksykwasy szeregu chinolinowego.

5. Hydrochinolina. Chinolina ulega stosunkowo łatwo uwodorodnieniu, dając pod wpływem wodoru in statu nascendi czterohydrochinolinę budowy:

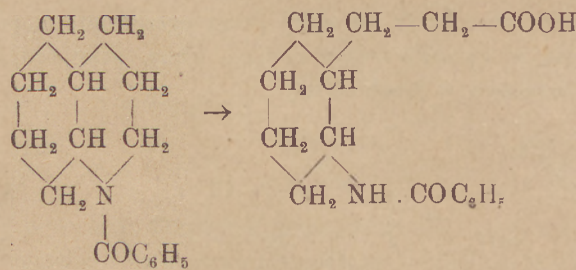


Jest to płyn bezbarwny, wrzący w temp. 245°. Środki utleniające odtwarzają z hydrochinoliny — chinolinę.

Bardzo energiczne środki redukujące, jak jodowodór i czerwôny fosfor w wysokich temperaturach, przemieniają chinolinę w *sześciohydrochinolinę* i *dekahydrochinolinę*:

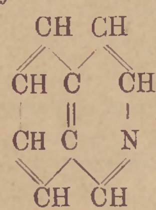


Na uwagę zasługuje okoliczność, że utlenianie benzoilowej pochodnej ostatnio wspomnianego związku prowadzi do rozszczepienia pierścienia pirydynowego, nie zmniejszając zresztą ilości atomów węgla:

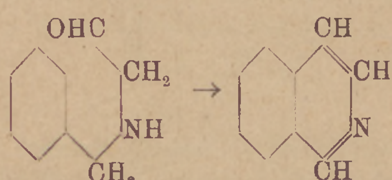


c) Grupa izochinoliny.

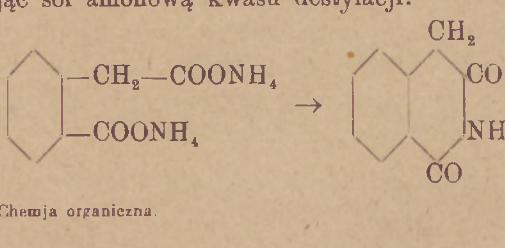
Chinolinę można uważać za pochodną naftalenu, którego jeden z układów metynowych w pozycji α został podstawiony przez atom azotu. Oczywiście można przewidzieć także przypadek, gdy takiemu podstawieniu ulegnie układ metynowy w pozycji β. Otrzyma się wówczas układ izomeryczny z chinolinowym, który też istotnie poznano. Nosi on nazwę izochinoliny:



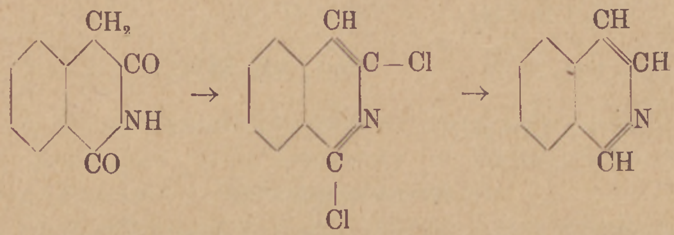
Izochinolinę można otrzymać zapomocą kilku metod. Jedna z najprostszych polega na utlenianiu benzylowej pochodnej aldehydu aminooctowego:



Mniejsze trudności eksperymentalne przedstawia synteza G a b r i e l a. Kwas homoftalowy przemienia się naprzód w odpowiedni imid, poddając sól amonową kwasu destylacji:



Imid ów przeobraża się dalej przez ogrzewanie z pięciochlorkiem fosforu w dwuchloro-izochinolinę, która przy redukcji przeobraża się wreszcie w izochinolinę:

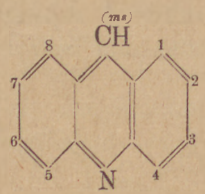


Izochinolina znajduje się w małych ilościach obok chinoliny w smole węgli kamiennych. Jest to ciecz bezbarwna, wrząca w temperaturze 240°, o własnościach bardzo zbliżonych do chinoliny.

Izochinolina jest, jak nowsze badania wykazały, podstawą szeregu alkaloidów roślinnych, mianowicie papaweryny, laudanozyny, narkotyny i hydrastyny.

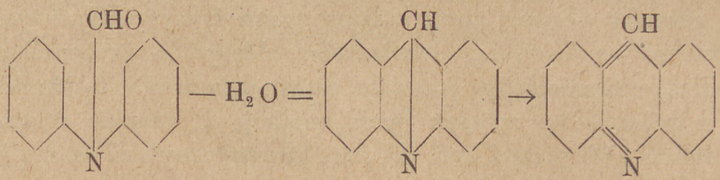
d) Grupa akrydyny.

1. **Akrydyna** jest analogiem antracenu, podobnie jak chinolina naftalenu:

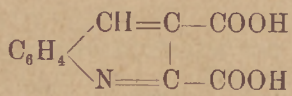


Akrydyna znajduje się w małych ilościach w smole węgla kamiennego. Krystalizuje się w igiełkach o punkcie topliwości 110°. Roztwory jej fluoryzują błękitno.

Sztucznie otrzymuje się akrydynę, która jako podstawa niektórych żółtych i pomarańczowych w farbiarstwie używanych barwników odgrywa pewną rolę, między innemi według metody następującej: formilodwufenilamin, t. j. produkt kondensacji kwasu mrówkowego z dwufenilaminem ogrzewa się z ciałami dehydratyzującemi, n. p. z chlorkiem cynkowym:

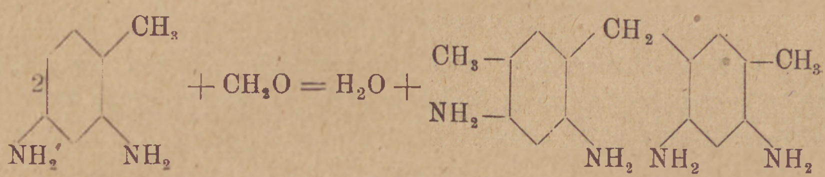


Wzór powyższy akrydyny potwierdza się na mocy faktu, że środki utleniające (nadmanganian potasu) przemieniają ją w kwas α-β-dwukarbonowy chinoliny, zwany akrydynowym:

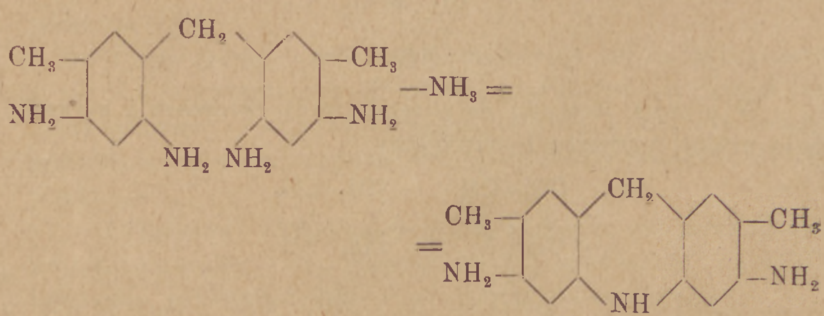


Z pośród barwników akrydynowych na uwagę zasługują następujące:

2. Żółty barwnik akrydynowy czyli 2-7-dwumetylo-3-6-dwuaminoakrydyna, który otrzymano w sposób następujący: m-toluilenodwuamin skondensowano z aldehydem mrówkowym, przyczem otrzymano czteroamino-dwutolilometan:



który przy ogrzewaniu z kwasem solnym traci cząsteczkę amonjaku, przeobrażając się w dwumetylo-dwuamino-hydroakrydynę:



ta zaś przy utlenieniu traci dwa atomy wodoru i daje wspomniany barwnik.

Chryzanilina czyli ms-p-aminofenilo-2 aminoakrydyna powstaje

jako produkt uboczny przy otrzymywaniu fuksyny. Syntetycznie otrzymano ten barwnik, kondensując aldehyd o-nitrobenzoesowy z aniliną, przemieniając powstały o-nitro-p-dwuamino-trójfenilometan w trójaminowy związek przez redukcję i wreszcie utleniając ten ostatni. W postaci soli chlorowodorowej chryzanilina ma jako *fosfina* zastosowanie w farbiarstwie jedwabiu.

B) Związki poliheterocyklowe.

I. Połączenia poliheterocyklowe pięcioczłonowe.

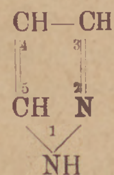
Azole.

Nazwą azolu objęto układy pięcioczłonowe, zawierające obok węgla atomy azotu, lub azotu i tlenu, który może być też zastąpiony przez siarkę.

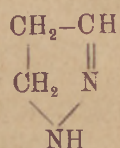
Do najważniejszych azolów zaliczamy t. zw. pyrazole i imidazole, zwane też glioksalinami.

a) Grupa pyrazolu.

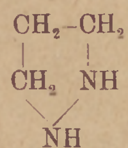
Ciałem macierzystem związków pyrazolowych jest *pyrazol*, który można uważać za pochodną pyrrolu, w którym grupę metynową podstawia atom azotu:



W bliskim stosunku do pyrazolu stoją *pyrazolina* i *pyrazolidyna*, analogi pyrroliny i pyrrolidyny:



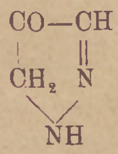
pyrazolina

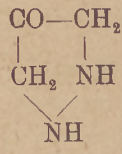


pyrazolidyna

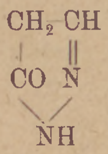
Oba ostatnio wspomniane związki mogą z kolei dać początek związkom tlenowym przez podstawienie atomów wodoru układu

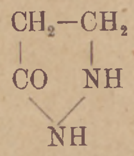
metylenowego przez tlen. Powstają w ten sposób związki zbliżone budową do ketonów, nazwane ketopyrazoliną, względnie ketopyrazolidyną:


ketopyrazolina

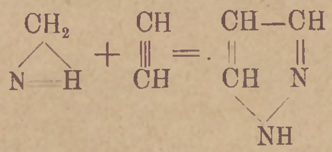

ketopyrazolidyna

albo ich izomery pyrazolon i pyrazolidon:


pyrazolon


pyrazolidon

Syntezę pyrazolu uskuteczniono, kombinując acetylen z dwuazometanem:



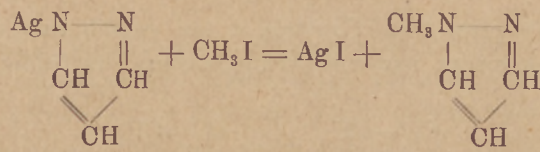
Więcej skomplikowana lecz dostępniejsza jest synteza pyrazolu z kwasu pyrazolodwukarbonowego, który przy ogrzewaniu odszczepia bezwodnik węglowy, dając pyrazol.

Pyrazol jest ciałem bardzo trwałem o charakterze zasadowym. Krystalizuje się w białych igłach o punkcie topl. 70°, wre w temperaturze 185°.

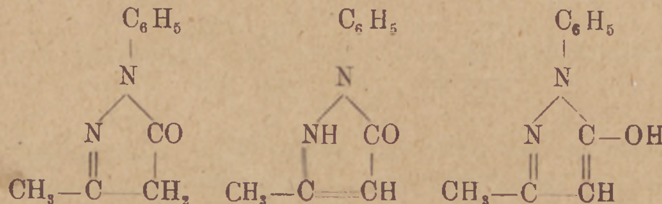
Wobec szeregu odczynników zachowuje się na podobieństwo t. zw. ciał aromatycznych. Z kwasem siarkowym dymiącym daje kwas sulfonowy, z azotowym związek nitrowy, który przy redukcji przemienia się w aminopyrazol, ulegający łatwo procesowi dwuazowania.

Z jodkami alkilów daje pyrazol dobrze się krystalizujące związki amonowe, które przy ogrzewaniu przeobrażają się w alkilopyrazole, zawierające alkil w związku z atomem węgla.

Z amonjakalnym azotanem srebrowym wytwarza pyrazol sól srebrową, która łatwo reaguje z jodkami alkilów, dając alkilowe pochodne, zawierające alkil w związku z azotem:



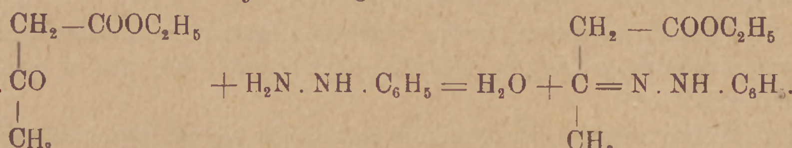
Chemja szczegółowa pochodnych pyrazolu jest nader skomplikowana z powodu częstych przypadków tautomerji Stwierdzono między innemi, że fenilo-metylopyrazolon może reagować w myśl trzech wzorów konstytucyjnych, mianowicie w postaci metylenowej, iminowej i hydroksylowej:



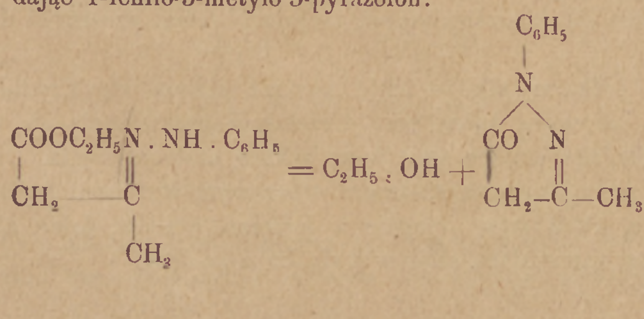
postać metylenowa — postać iminowa — postać enolowa

Mamy zatem w tym przypadku do czynienia z tautomerją podwójną.

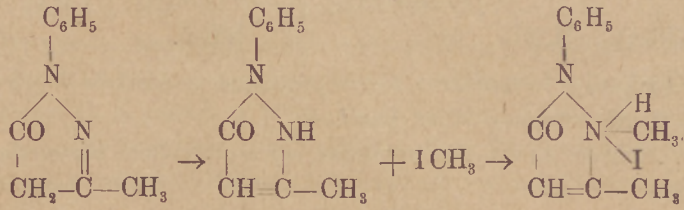
1. Antypiryna. Najważniejszym przedstawicielem pochodnych pyrazolu jest tak zwana *antypiryna*, czyli 1-fenilo-2,3-dwumetylo-5-pyrazolon, którego syntezę, jak wogóle opracowanie grupy pyrazolowej zawdzięczamy Knorrowi. Antypirynę otrzymuje się zapomocą następujących reakcyj Naprzód kondensuje się fenilohydrazyn z estrem kwasu acetylooctowego:



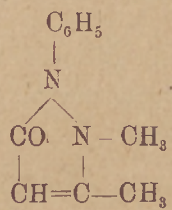
Utworzony fenilohydrazon ulega przy ogrzewaniu dalszej przemianie, dając 1-fenilo-3-metylo 5-pyrazolon:



który wobec jodku metylowego i alkoholu metylowego w temp. 100° zachowuje się jak związek iminowy, ulegając metylowaniu przy atomie azotu:

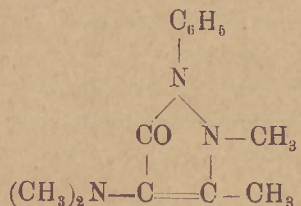


Utworzony jodowodorek daje po traktowaniu wodzianem potasowym wolną antypirynę:



Antypiryna krystalizuje się w białych blaszkach o punkcie topl. 113°, dość łatwo rozpuszczalnych w wodzie i alkoholu. Wodny jej roztwór zabarwia się pod wpływem chlorku żelazowego na czerwono, a przez kwas azotowy na zielono. Antypiryna ma zastosowanie w lecznictwie jako środek przeciwgorączkowy.

2. Piramidon jest dwumetylo amino-antypiryną:

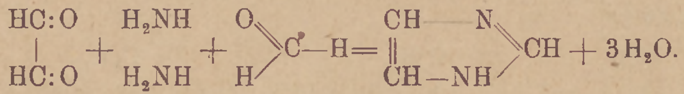


i służy w lecznictwie, podobnie jak antypiryna, jako środek obniżający temperaturę gorączkującego ustroju.

b) Grupa imidazolu lub glioksalinu.

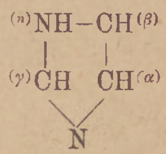
Podstawowym związkiem tej grupy ciał jest związek wytwarzający się przez współdziałanie glioksalu i amonjaku, zwany glioksalinem. W reakcji tej zapewne zachodzi naprzód rozkład gliok-

salu na kwas mrówkowy i aldehyd mrówkowy, a ostatni bierze następnie udział w reakcji:

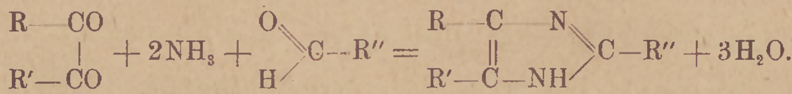


Glioksalin krystalizuje się w pryzmach o punkcie topliwości 88—89°; ma własności słabo zasadowe.

Pochodne glioksalinu rozróżnia się na zasadzie następującego schematu:

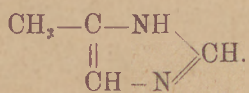


Otrzymać je można między innemi, posługując się następującym schematem syntetycznym:



Pochodne, zawierające tylko jeden alkil na miejsce atomu wodoru układu iminowego otrzymuje się przez działanie jodków alkilowych na sól srebrową chinoksalinu.

Nowsze badania wykazały, że niektóre ciała spotykane w przyrodzie mogą być uważane za pochodne chinoksalinu. *Pilokarpina* n. p. okazała się pochodną n-metyloglioksalinu. Na szczególną uwagę zasługuje okoliczność, że węglowodany mogą w pewnych warunkach dawać pochodne chinoksalinu. Glikoza mianowicie traktowana amonjakalnym roztworem wodorotlenku cynkowego daje nawet w temperaturze zwykłej metylo-glioksalin:



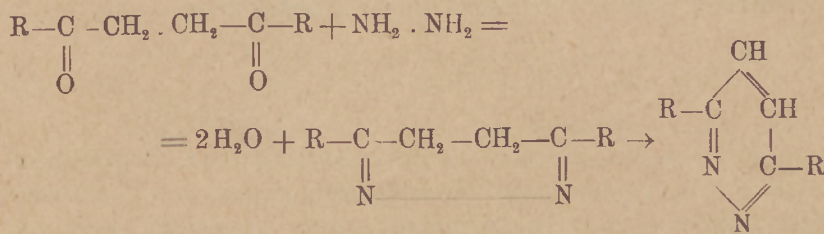
II. Połączenia poliheterocyklowe sześcioczłonowe (Azyny).

Azynami nazwano ciała zawierające sześcioczłonowy układ, w którym obok węgla znajdują się dwa lub kilka atomów azotu, lub azotu i siarki, albo azotu i tlenu. Układy, zawierające obok

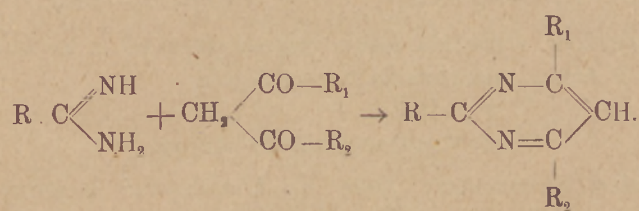
azotu tlen, nazwano oksazynami, siarkę — tiazynami, dwa atomy azotu diazynami, trzy atomy triazynami i t. d.

a) Dwuazyny (diazyny)

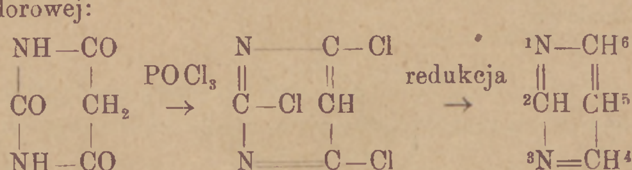
Dwuazyny zawierają układ sześcioczłonowy z dwoma atomami azotu. Jeżeli te ostatnie zajmują pozycję orto względem siebie, wówczas mamy do czynienia z t zw. *pirydazynami*, które otrzymuje się przez utlenienie odnośnych dwuhydrozwiązków. Dwuhydropirydazyny zaś powstają przy kondensacji 1-4-dwuketonów z hydrazynem:



Metadwuazyny noszą nazwę *pirymidynów*. Przedstawicielami ich są cyklowe ureidy i ciała purynowe. Pirymidyny można otrzymać, kondensując 1-3-dwuketony z amidynami kwasów kąrbonowych:



Ciało macierzyste tej grupy ciał nosi nazwę pirymidynu lub *miazynu*. Można go otrzymać z kwasu barbiturowego (por. str. 243) przez działanie tlenochlorku fosforu i redukcję utworzonej pochodnej chlorowej:

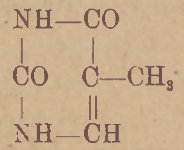


kwas barbiturowy 2-4-6-trójchloropirymidyn

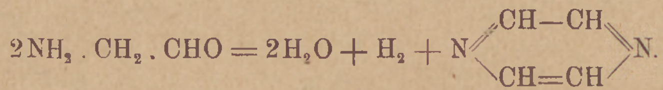
Miazyn krystalizuje się w igiełkach bezbarwnych o punkcie topliwości 21°, łatwo rozpuszczalnych w wodzie.

Na szczególną uwagę zasługuje fakt, że pochodne pirymidynu

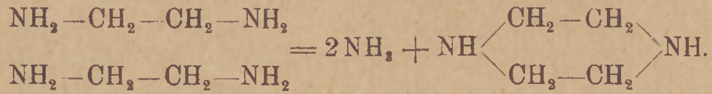
występują jako składniki skomplikowanych ciał białkowych t. zw. nukleinów. Z jednego z nich wyosobniono t. zw. *tyminę* czyli 5-metylo-2-6-dwuhydroksypirymidyn:



Wreszcie paradwuazyny albo *pyrazyny* powstają przy kondensowaniu α-amino-aldehydów albo α-aminoketonów:



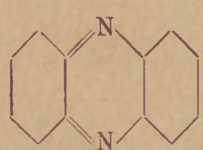
Pyrazyn jest ciałem o zapachu heljotropowym, topniejącem w temp. 55°. Produkt redukcji nosi nazwę *piperazynu* i może także być otrzymany z etylenodwuaminu[1]), przy ogrzewaniu jego soli chlorowodorowej:



Piperazyn wytwarza łatwo rozpuszczalną sól z kwasem moczowym i miewa zastosowanie w lecznictwie.

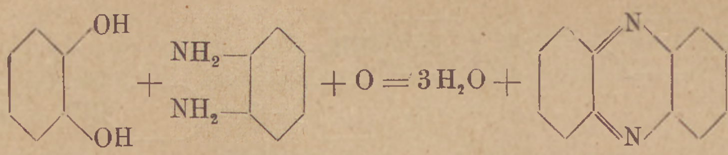
b) Kondensowane dwuazyny.

Układ dwuazynowy może się kombinować z jednym lub dwoma pierścieniami benzenowemi, dając benzeno- lub dwubenzeno-dwu-azyny. Najważniejszy jest układ dwubenzeno-para-dwuazynowy, zwany także fenazynowym, od którego pochodzą ważne barwniki indulinowe i safraninowe. Związek podstawowy tej grupy ciał *fenazyn* ma budowę:

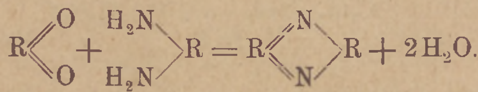


i otrzymuje się przy ogrzewaniu pyrokatechiny z o-fenilendwuaminem:

[1]) Porównaj o alkaloidach trupich str. 113.

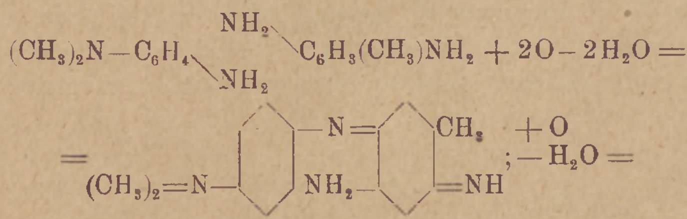


Szczególnie łatwa metoda otrzymywania fenazynów polega na ogrzewaniu orto-dwuaminów z orto-chinonami:

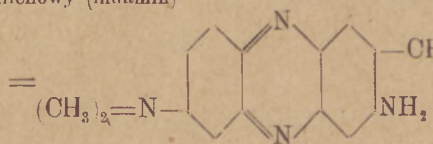


Fenazyny są ciałami łatwo się krystalizującemi, o słabo zasadowych własnościach.

1. **Eurodyny**. Aminowe pochodne fenazynów noszą nazwę *eurodynów*, które mają zastosowanie w farbiarstwie. Najważniejszym eurodynem jest czerwień toluilenowa, którą otrzymuje się przy utlenianiu mieszaniny dwumetylo p-fenilendwuaminu i m-toluilendwuaminu. Przejściowo wytwarza się przytem związek należący do grupy t. zw. *indaminów*:



błękit toluilenowy (indamin)

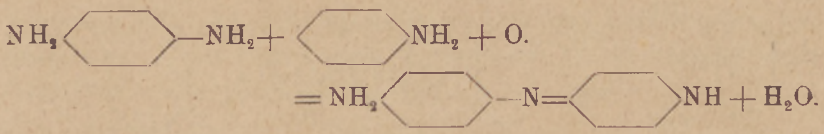


czerwień toluilenowa.

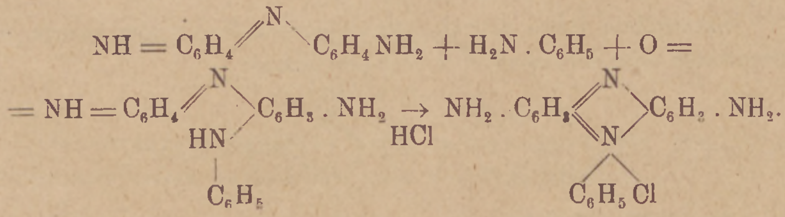
Hydroksylowe pochodne fenazynu noszą nazwę *eurodolów* i powstają przy ogrzewaniu kwasu sulfonowego fenazynów z wodzianem potasowym.

Szczególnie ważne pochodne fenazynu są *safraniny* i *induliny*.

2. **Safraniny** otrzymuje się przy utlenianiu mieszaniny pochodnych m-amino-dwufenilaminu z para-dwuaminami, lub indaminów z jednoaminami, n. p:

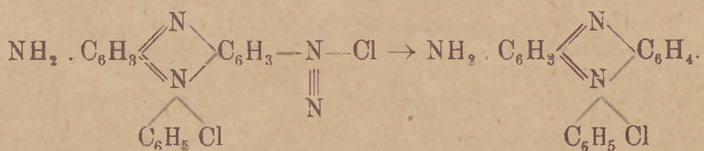


indamin



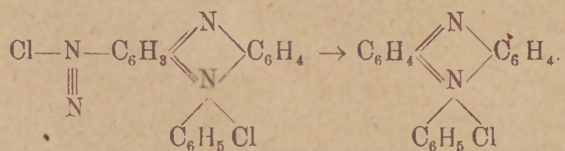
chlorek fenosafraninowy

Safraniny są silnemi zasadami, które mogą się łączyć z trzema cząsteczkami jednozasadowych kwasów. Sole wytworzone z jedną cząsteczką kwasu mają zabarwienie czerwone, z dwoma niebieskie, a z trzema błękitne. Jako dowód, że safraniny zawierają istotnie dwie grupy aminowe, może służyć fakt, że dają z kwasem azotawym tetrazozwiązki, które są zdolne do kombinowania się ze zwykłemi komponentami dla barwników azowych. Działanie kwasu azotawego odbywa się w dwu stadjach: naprzód ulega reakcji jedna tylko grupa aminowa. Jeżeli wytworzony w ten sposób amino-dwuazonowy związek poddamy działaniu wrzącego alkoholu, wówczas otrzymuje się t. zw. *aposafraninę*:



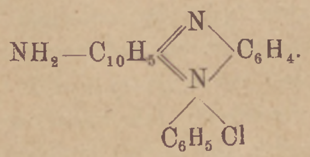
aposafranina

Powtarzając tę samą przemianę z aposafraniną otrzymuje się wreszcie ciało wolne od grup aminowych, mianowicie chlorek fenilofenazonowy:



Wykrycie tych stosunków rzuciło też światło na niektóre barwniki, które dawniej zaliczano do grupy t. zw. indulinów (patrz

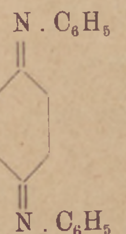
niżej). Okazało się, że t. zw. rozinduliny i izorozinduliny są analogami aposafraniny, zawierającemi jednak układy naftalenowe:



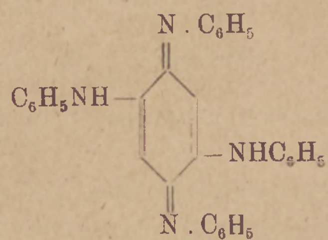
rozindulina

Rozindulinę otrzymuje się przy ogrzewaniu benzenoazo-α-naftylaminu z aniliną i alkoholem pod ciśnieniem. Izorozindulina ma budowę analogiczną, lecz zawiera grupę aminową w rdzeniu benzenowym, nie zaś naftalenowym.

3. **Induliny** należą do najstarszych barwników sztucznych. Najprostszą indulinę otrzymuje się przy ogrzewaniu amino-azo-benzenu z chlorowodorkiem aniliny. Przejściowo wytwarza się przytem dwuanilid chinonowy i t. zw. *azofenina:*

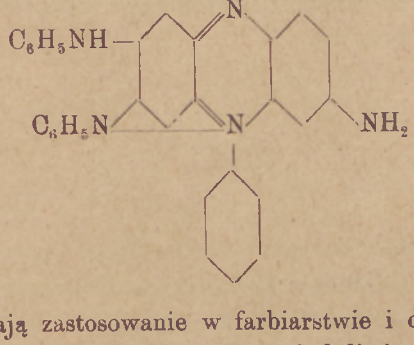


dwuanilid chinonowy



azofenina.

Indulinie zaś, końcowemu produktowi wspomnianej reakcji, przypisuje się na zasadzie badań O. Fischera i Heppa budowę następującą:



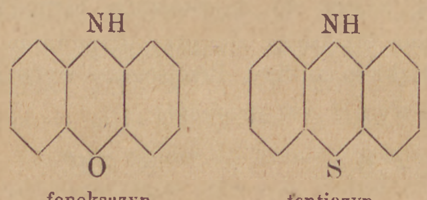
Induliny mają zastosowanie w farbiarstwie i drukarstwie perkali. Nadmieniamy wreszcie, że do grupy indulinów należy prawdo-

podobnie *czerń anilinowa*, bardzo ważny barwnik, wytwarzający się przez działanie środków utleniających na anilinę. W technice wytwarza się go wyłącznie tylko bezpośrednio na włóknie. W tym celu nasyca się włókno roztworem chlorowodorku aniliny, a następnie umieszcza w kąpieli zawierającej środek utleniający, n. p. chloran potasowy i sole miedziowe lub wanadowe. Na włóknie wówczas zachodzi wytworzenie się bardzo trwałego czarnego barwnika

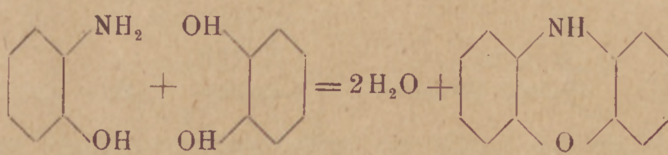
Budowa czerni anilinowej nie jest dotychczas dokładnie znana.

c) Barwniki oksazynowe i tiazynowe

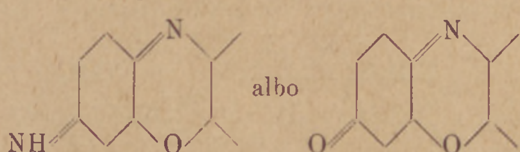
są pochodnemi fenoksazynu i fentiazynu, którym odpowiadają schematy następujące:



1. Fenoksazyn otrzymano przy ogrzewaniu o-aminofenolu z pyrokatechiną:

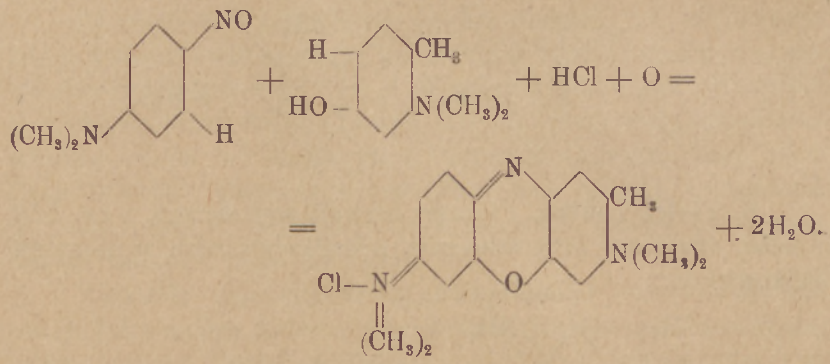


jest to ciało bezbarwne. krystalizujące się w blaszkach, o punkcie topliwości 148°. Barwniki oksazynowe zawierają układ chromoforowy parachinoidowej budowy:

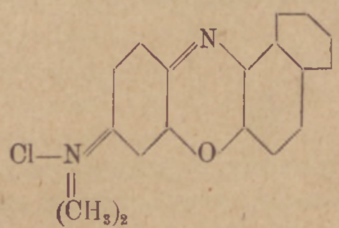


Pierwszy nazwano *oksazynowym*, drugi *oksazonowym.*

2. Błękit Capri. Najpiękniejszym barwnikiem tego szeregu jest błękit Capri, który otrzymano przy działaniu nitrozodwumetyloaniliny na dwumetylo-m-aminokrezol.

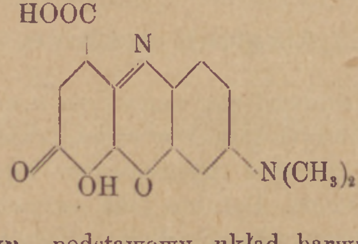


3. Błękit Meldoli. Starszy barwnik tego samego typu nosi nazwę błękitu Meldoli; otrzymuje się go, kombinując β-naftol z nitrozodwumetyloaniliną i posiada budowę:

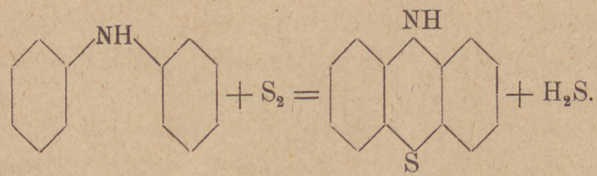


Błękitu Meldoli obecnie mało stosują, gdyż powoduje na rękach farbiarza wyrzuty ekzematyczne, trudno się leczące.

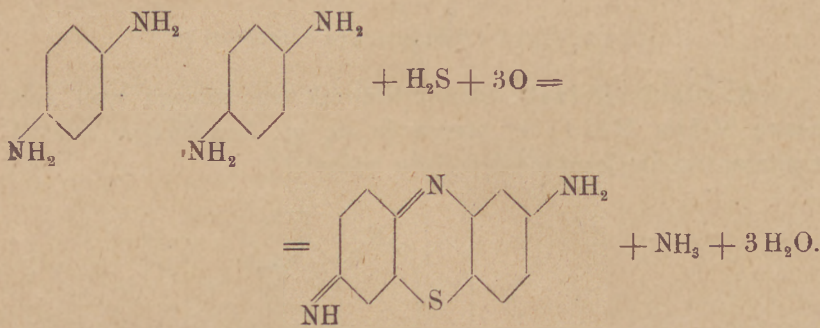
4. Galocyjanina. Wielkie zastosowanie w drukarstwie perkalów ma wreszcie *galocyjanina*, otrzymana przy ogrzewaniu alkoholowego roztworu kwasu galusowego z nitrozodwumetyloaniliną. Barwnik ten, w przeciwstawieniu do poprzednich, zawiera układ oksazonowy. Budowa mianowicie odpowiada schematowi następującemu:



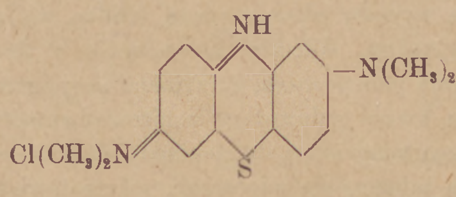
5. Fentiazyn, podstawowy układ barwników tiazynowych, można otrzymać albo kombinując o-aminotiofenol z pyrokatechiną, albo przez stapianie dwufenilaminu z siarką:



6. Fiolet Lautha. Pierwszy barwnik tego szeregu, t. zw. *fiolet Lautha*, otrzymano przy utlenieniu p-fenilendwuaminu w obecności siarkowodoru:



7. Błękit metylenowy. Najważniejszym barwnikiem tego szeregu jest *błękit metylenowy*, otrzymany przez utlenienie dwumetylo-p-fenilendwuaminu w obecności siarkowodoru. Chlorowodorek tego produktu utlenienia ma zabarwienie fioletowe:



C) Alkaloidy roślinne.

Alkaloidami roślinnemi nazywamy ciała zasadowe, wyosobnione z różnych części niektórych gatunków roślin, zawierające co najmniej jeden atom azotu w układzie pierścieniowym i posiadające wybitne farmakologiczne działanie. Definicja taka oczywiście ścisłą nie jest tembardziej, że w nowszych czasach do alkaloidów zaliczają także ciała niezawierające azotu w układzie pierścieniowym lecz w łańcuchu bocznym.

W roślinach występują one zwykle w postaci soli, czy to zwykłych kwasów roślinnych, czy też pewnych odrębnych kwasów, jak chinowego, mekonowego i t. p. W celu wyosobnienia alkaloidów wyciąga się części roślinne (owoce, nasiona, korę) wodą zakwaszoną kwasem solnym lub siarkowym, a otrzymane ekstrakty zadaje alkaljami. Niektóre alkaloidy w tych warunkach ulegają wydzieleniu w postaci osadów, inne pozostają w roztworze i mogą być wyosobnione następnie przez destylację.

Alkaloidy dają z pewnemi odczynnikami charakterystyczne osady, jak z taniną, kwasem pikrynowym, jodkiem potasowo-rtęciowym, kwasem fosforo-molibdenowym i fosforo-wolframowym, na zasadzie których można je od siebie odróżniać w praktyce analitycznej.

Alkaloidy dzielą na następujące grupy:

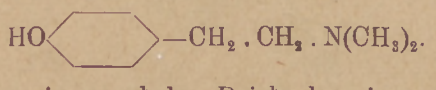
1. Alkaloidy hydroksyfeniloalkilaminowe i podobne,
2. „ pirydynowe,
3. „ pyrrolidynowe,
4. „ tropanowe,
5. „ chinolinowe,
6. „ izochinolinowe,
7. „ fenantrenowe.

I. Alkaloidy hydroksyfeniloalkilaminowe.

1. Para-hydroksy-fenilo-etylamin. Jest czynnym składnikiem sporyszu, w którym występuje w ilościach od 0.1—1% obok β-imidazolilo-etylaminu, produktu rozkładu histydyny. Wyosobnienie pierwszego produktu ze sporyszu odbywa się zapomocą alkoholu amylowego. Białe igiełki, p. t. 160°. Otrzymano go syntetycznie kondensując aldehyd anyżowy z nitrometanem, redukując utworzony p-metoksynitrostyrol i eliminując eterową grupę metylową:

$$CH_3O.C_6H_4.CHO + H_3CNO_2 \rightarrow CH_3O.C_6H_4.CH:CH.NO_2 \rightarrow$$
$$\rightarrow CH_3O.C_6H_4.CH_2.CH_2.NH_2 \rightarrow HO.C_6H_4.CH_2.CH_2.NH_2.$$

2. Hordenina, czyli p-hydroksy-feniloetylo-dwumetylo-amin



Wyosobniono ją ze słodu. Działa leczniczo w przypadkach dyzenterji i cholery. Wyosabnia się ją ze słodu przez ekstrakcję alkoholem. Kryształy bezbarwne p. t. 117.5°.

Sztucznie można otrzymać hordeninę posługując się następującemi przemianami:

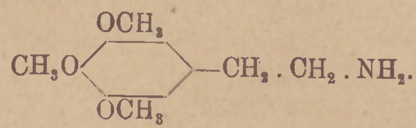
$$CH_3O \,.\, C_6H_4 \,.\, CO \,.\, CH_2 \,.\, Cl \rightarrow CH_3O \,.\, C_6H_4 \,.\, CO \,.\, CH_2N(CH_3)_2$$

chloro-p-metoksy-acetofenon

$$\rightarrow HO \,.\, C_6H_4 \,.\, CO \,.\, CH_2N(CH_3)_2 \rightarrow HO \,.\, C_6H_4 \,.\, CH_2 \,.\, CH_2N(CH_3)_2.$$

3. **Mezkalina** i inne podobne ciała jak anhalamina, anhalonidyna, pellotyna, lofoforyna znajdują się w północno-amerykańskich kaktusach. Niektóre działają narkotycznie.

Mezkalina według badań Spätha jest trójmetoksy-feniloetylaminem:



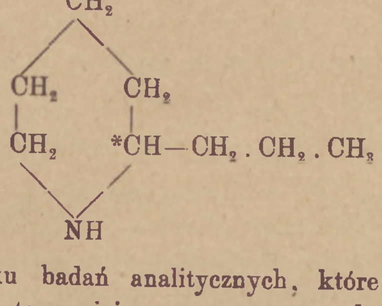
4. **Efedryna** składnik *Ephedra vulgaris* różni się od poprzednio wspomnianych ciał tem przedewszystkiem, że zawiera grupę hydroksylową w łańcuchu bocznym:

$$C_6H_5\text{—}CH(OH)\text{—}CH(NHCH_3)\text{—}CH_3.$$

Biały krystaliczny proszek o p. t. 225°.

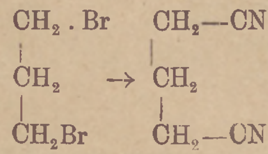
II. Alkaloidy grupy pirydynowej.

1. **Koniina.** Przedstawicielem tej grupy jest *koniina*, znajdująca się w roślinie *Conium maculatum*. Badaniom Ladenburga zawdzięczamy przybliżone wyświetlenie budowy tego ciała. Stoi ono w bliskim stosunku do α-n-propylo-piperydyny:

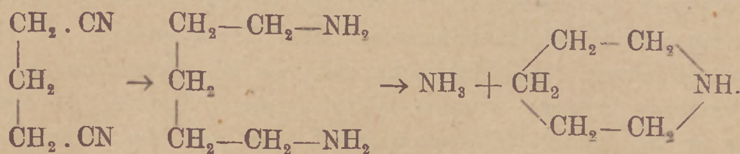


Opis wyniku badań analitycznych, które doprowadziły do tego wniosku, na tem miejscu opuszczamy, scharakteryzujemy na-

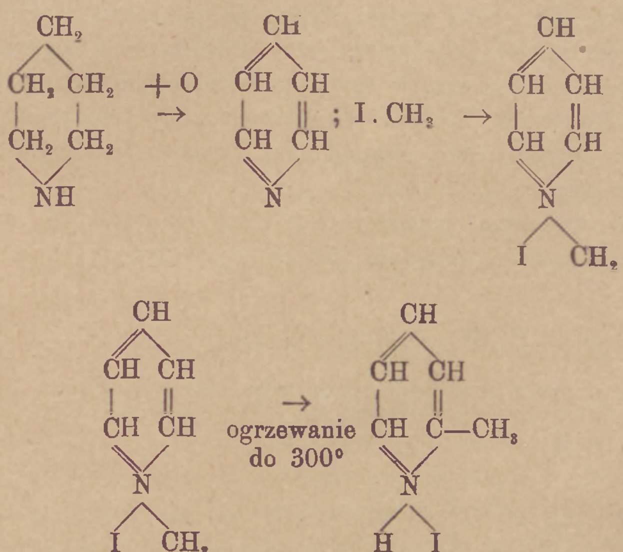
tomiast przebieg syntezy. Punktem wyjścia jej jest symetryczny dwubromopropan. który pod wpływem cyjanku potasowego daje dwucyjanek odpowiedni:

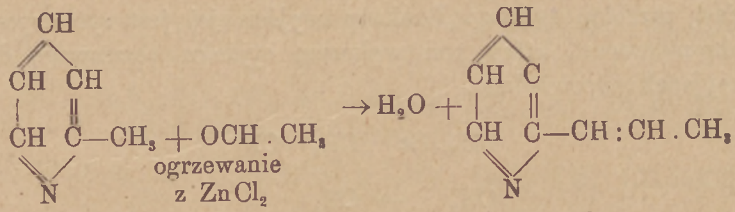


Dwucyjanek powyższy, poddany redukcji, przeobraża się w dwuaminopięciometylen, który przy ogrzewaniu w postaci chlorowodorku traci cząsteczkę amonjaku, dając piperydynę:



Piperydyna, czyli sześciohydropirydyna, daje przy utlenieniu pirydynę, która zapomocą reakcyj poniżej sformułowanych przeistacza się w α-allilopirydynę:





allilopirydyna

Chcąc wreszcie allilopirydynę przemienić w α-n-propylo-piperydynę, poddaje się ją intensywnej redukcji. Otrzymana zasada ma własności chemiczne identyczne z koniiną naturalną, różni się zaś od niej tem, że jest optycznie bierna, podczas gdy produkt naturalny skręca płaszczyznę polaryzowanego światła w prawo. Produkt sztuczny jest ciałem racemicznem, które można rozłożyć na obie optycznie czynne modyfikacje, krystalizując sól wytworzoną z prawoskrętnym kwasem winnym. Przypuszczano dawniej, że otrzymana w ten sposób odmiana prawoskrętna jest identyczna z koniiną naturalną. Nowsze badania wykazały jednak, że tak nie jest; własności obu tych ciał są wprawdzie bardzo podobne, lecz produkt syntetyczny skręca silniej w prawo niż naturalny. Nazwano go przeto izokoniiną.

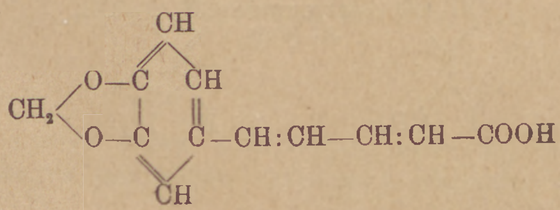
Izokoniinę można zresztą przemienić w naturalną przez ogrzewanie z wodzianem potasowym; jakie przytem zachodzą przemiany, tego wyjaśnić dotychczas w sposób zadowalniający nie umiano.

2. Piperyna. Drugim alkaloidem grupy pirydynowej lepiej zbadanym jest *piperyna,* wyosobniona z nasion i owoców różnych gatunków pieprzu.

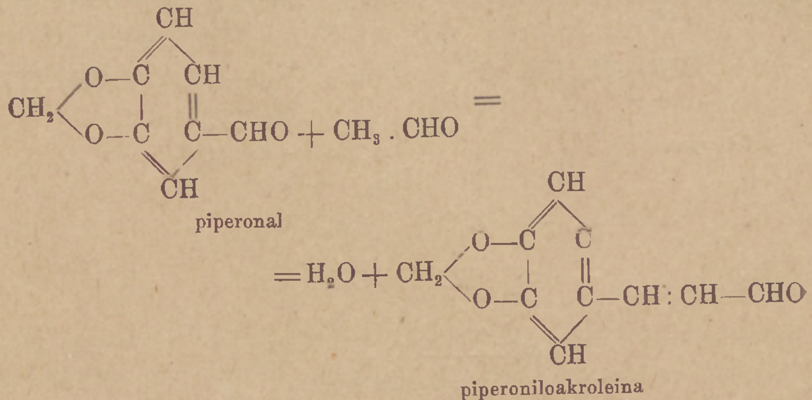
Pod wpływem wrzącego alkoholowego roztworu wodzianu potasowego piperyna rozkłada się na piperydynę i kwas piperynowy:

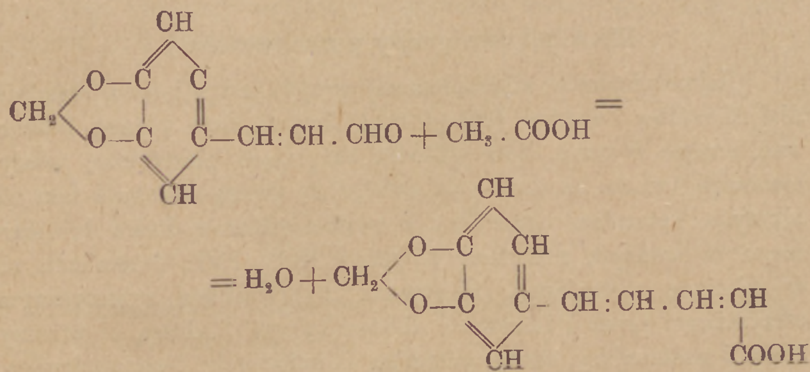
$$C_{17}H_{19}NO_3 + H_2O = C_5H_{11}N + C_{12}H_{10}O_4.$$

Temu ostatniemu odpowiada wzór konstytucyjny:



oparty na syntezie następującej:



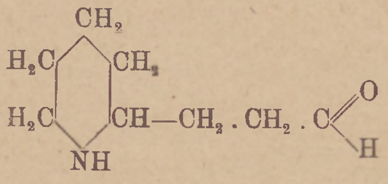


Piperyna jest kombinacją piperydyny i rodnika kwasu piperynowego, który podstawia atom wodoru grupy iminowej pierwszej; za tem przemawia fakt, że ogrzewając piperynę z chlorkiem kwasu piperynowego, otrzymuje się połączenie identyczne z piperyną naturalną:

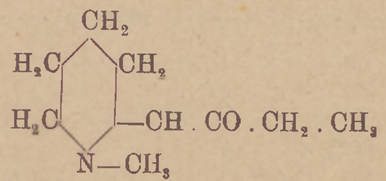
$$C_5H_{10}NH + Cl\,.\,CO\,.\,C_{11}H_9O_2 = C_5H_{10}N\,.\,OC\,.\,C_{11}H_9O_2 + HCl.$$

Piperyna krystalizuje się w jednoskośnych pryzmach bezbarwnych o punkcie topliwości 128°—129°. Nasiona pieprzu zawierają obok piperyny pewien terpen bliżej nie zbadany.

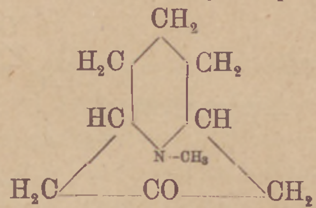
3. Pelletieryna jest składnikiem kory drzewa *Punica Granatum L.* i służy jako środek przeciw robakom trzewiowym. Obok niej znaleziono metylo-izo-pelletierynę i pseudo-pelletierynę. Według Hessa ciałom tym odpowiadają wzory następujące:



pelletieryna



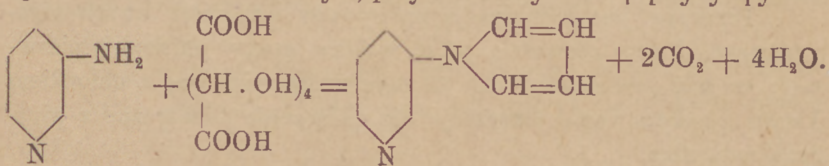
metylo-izo-pelletieryna



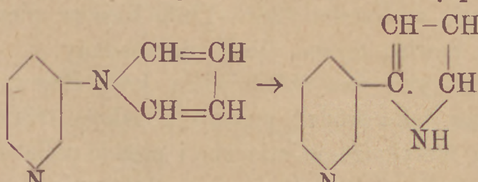
pseudo-pelletieryna

III. Alkaloidy grupy pyrrolidynowej.

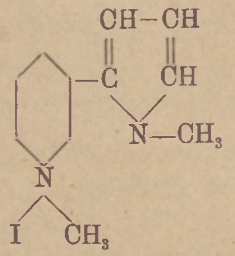
Najważniejszym alkaloidem tej grupy jest *nikotyna*, składnik liści *Nicotiana Tabacum* (0·6—0·8%). Jest to ciało płynne, bezbarwne, wrzące w temp. 246°—246·2°, skręcające płaszczyznę polaryzowanego światła na lewo. Na szczególną uwagę zasługuje fakt, że nikotyna naturalna, ogrzewana w postaci chlorowodorku lub siarczanu w wodnym roztworze do temp. 180°—250°, przemienia się w odmianę racemiczną, identyczną z produktem syntetycznym otrzymanym przez Picteta i Rotschy'ego. Badacze ci urzeczywistnili następujący szereg przemian chemicznych: β-aminopirydynę ogrzewali z kwasem śluzowym, przyczem otrzymali 1-β-pirydylopyrrol:



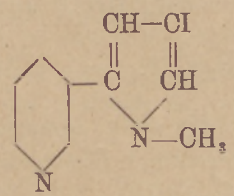
Przy przepuszczaniu pary tego związku przez rurę żelazną, do słabej czerwoności ogrzaną, zachodzi międzycząsteczkowe przekształcenie, następstwem którego jest utworzenie się α-β-pirydylopyrrolu:



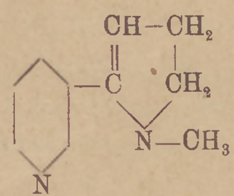
Otrzymany związek przemieniono w sól potasową, którą następnie ogrzewano z jodkiem metylowym; otrzymano przytem ciało budowy następującej:



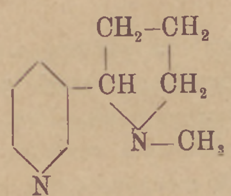
które okazało się identyczne z produktem reakcji *nikotyryny*, związku otrzymanego przy słabem utlenieniu nikotyny, z jodkiem metylowym. Daje ono przy destylacji z wapnem nikotyrynę, która pod wpływem jodu przeobraża się w jodonikotyrynę budowy:



Jodonikotyryna przeobraża się pod wpływem cyny i kwasu solnego w dwuhydronikotyrynę:



która traktowana bromem daje naprzód nadbromek, a ten poddany ponownie redukcji zupomocą cyny i kwasu solnego daje wreszcie nikotynę optycznie bierną:

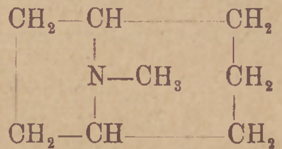


Optycznie bierną syntytyczną nikotynę można rozłożyć na optycznie czynne antimery, poddając cząstkowej krystalizacji sól z kwasem prawoskrętnym winnym. Nikotyna prawoskrętna wre w tej samej temperaturze co i lewoskrętna i jest mniej trująca.

IV. Alkaloidy grupy tropanowej.

Do tej grupy należą ważne alkaloidy, jak atropina i kokaina. Dokładne opracowanie ich zawdzięczamy Ladenburgowi, Merlingowi, Einhornowi i Willstätterowi.

1. Tropan. Podstawowym układem atomowym tej grupy ciał jest t. zw. *tropan*, który można uważać za kombinację uwodorodnionych układów pirydynowego i pyrrolowego:

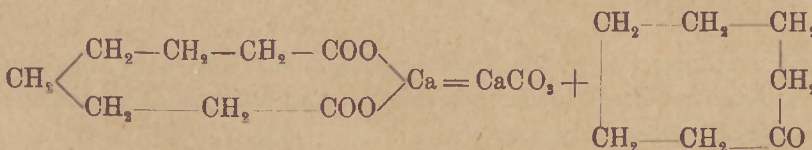


2. Atropina występuje obok izomeru *hioscjaminy* w *Atropa Beladonna*, *Datura Stramonium* i *Hyoscyamus niger*. Wzór empiryczny tej zasady brzmi: $C_{17}H_{23}NO_3$.

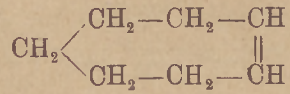
Atropina rozkłada się pod wpływem środków hydrolitycznych na *tropinę* i *kwas tropowy*:

$$C_{17}H_{23}O_3N + H_2O = C_8H_{15}NO + C_9H_{10}O_3.$$

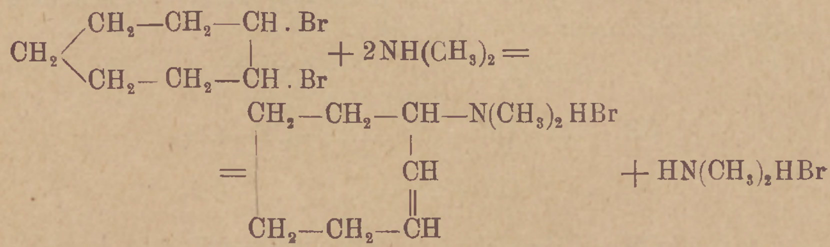
Atropinę otrzymano syntetycznie zapomocą reakcyj następujących. Sól wapniowa kwasu korkowego, poddana suchej destylacji, przemienia się w t. zw. suberon (cykloheptanon):



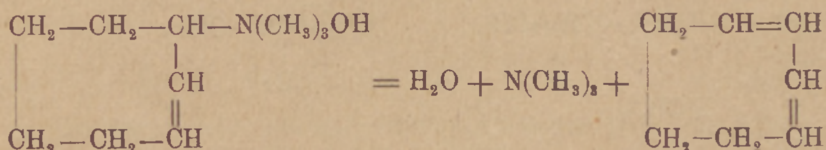
który jest produktem wyjścia syntezy t. zw. *tropidyny*. Suberon poddaje się redukcji, przyczem powstaje układ drugorzędny alkoholowy, który pod wpływem jodowodoru daje jodek suberylowy, ten zaś traktowany alkoholowym roztworem wodzianu potasowego przeobraża się w związek nienasycony, t. zw. *cyklohepten*:



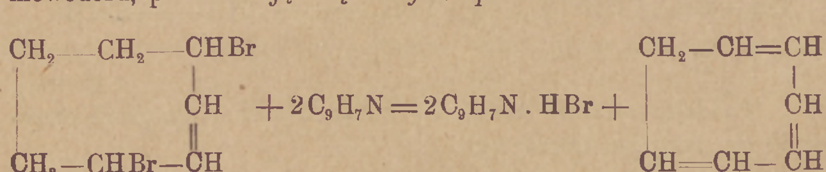
Pragnąc otrzymać połączenie z dwoma wiązaniami podwójnemi, traktuje się naprzód cyklohepten bromem, a otrzymany dwubromek poddaje działaniu dwumetyloaminu:



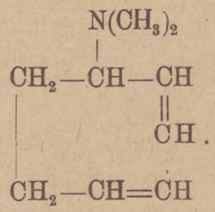
otrzymyje się zatem $\triangle_2$-dwumetyloaminocyklohepten w postaci bromowodorku. Zasada ta może przyłączyć jeszcze jodek metylu, przeobrażając się w jodek czwartorzędnej zasady, a odpowiednie połączenie wodorotlenowe rozkłada się przy destylacji na trójmetyloamin i *cykloheptadien*:



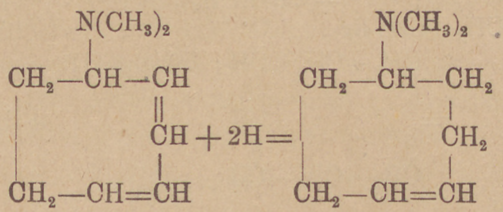
Cykloheptadien łączy się z bromem, dając dwubromową pochodną, która pod wpływem chinoliny traci dwie cząsteczki bromowodoru, przeobrażając się w *cykloheptatrien*:



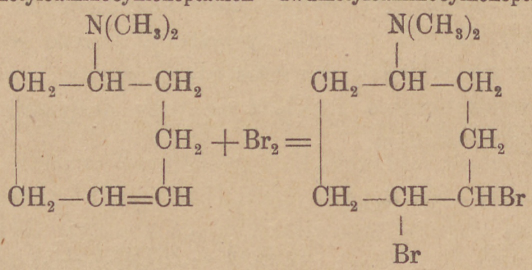
Cykloheptatrien wreszcie traktuje się bromowodorem, a wytworzony bromowodorek dwumetyloaminem w roztworze benzenowym, przyczem powstaje dwumetyloaminocykloheptadien:

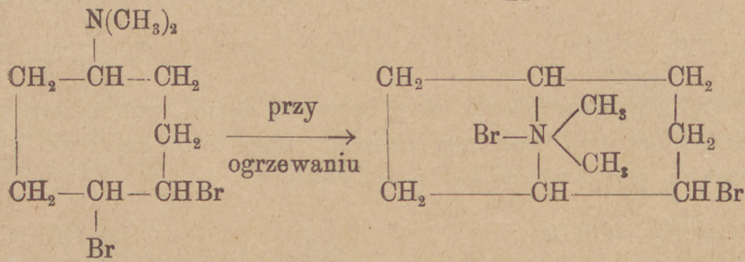


Dalsze przemiany ostatnio wspomnianej zasady uwidoczniają następujące równania:

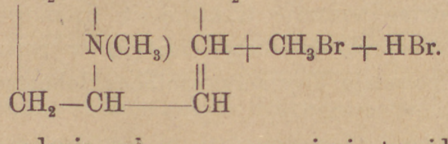


dwmetyloaminocykloheptadien dwumetyloaminocyklohepten



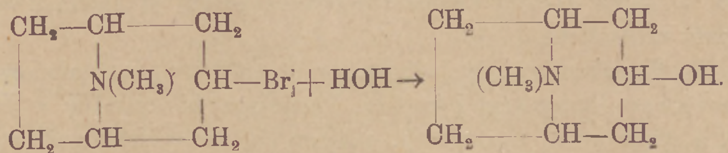


Poddając ostatnio utworzony związek suchej destylacji otrzymuje się nakoniec tropidynę:

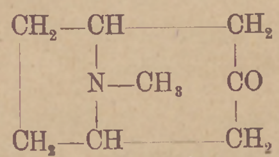


Następne zadanie polega na przemianie tropidyny w tropinę;

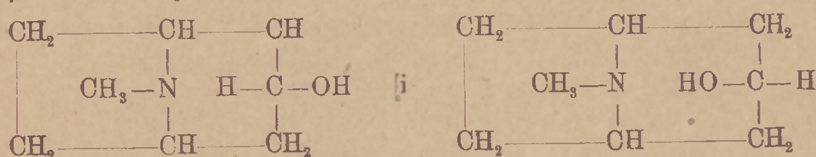
w tym celu kombinuje się naprzód tropidynę z bromowodorem, a utworzony związek ogrzewa z kwasem siarkowym do 200⁰:



Powstaje w ten sposób t. zw. *ψ-tropina*, izomer geometryczny tropiny; pierwszą przemienia się w drugą. poddając naprzód ψ-tropinę utlenieniu, a utworzony tropinon



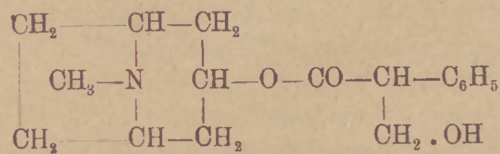
redukcji. Tropina i ψ-tropina stoją w takim stosunku do siebie, jak borneol i izoborneol, stosunki, które w przybliżeniu oddaje się przez schematy następujące:



Skombinowanie wreszcie tropiny z kwasem tropowym, (por. str. 350), udało się L a d e n b u r g o w i. W tym celu przygotowywa się sól tropową tropiny, a tę ogrzewa z kwasem solnym:

$$C_8H_{15}NO + C_9H_{10}O_3 = C_{17}H_{23}NO_3 + H_2O.$$

W takiem oświetleniu atropina nie może być niczem innem, jak estrem kwasu tropowego i tropiny, musi zatem posiadać następujący wzór budowy:



Atropina krystalizuje się w alkoholu i chloroformie w pryzmach bezbarwnych o punkcie topliwości 115⁰—116⁰. Roztwory mają smak ostry i gorzki i posiadają własności rozszerzania źrenicy

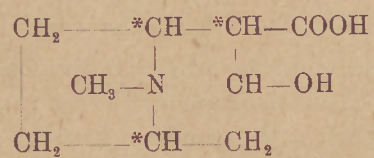
(działanie mydriatyczne). Atropina nie skręca płaszczyzny polaryzowanego światła, pomimo, że zawiera węgiel asymetryczny, wchodzący w skład układu kwasu tropowego, należy ją zatem uważać za ciało racemiczne.

3. **Hioscjamina** jest jednym z antimerów atropiny, mianowicie estrem kwasu l-tropowego i tropiny. Przemiana hioscjaminy w atropinę, a więc proces racemizacji, odbywa się nader łatwo pod wpływem małych ilości KOH, lub nawet dobrowolnie w alkoholowym roztworze. Hioscjamina oddziaływa fizjologicznie podobnie jak atropina, punkt topliwości 198·5°, skręca płaszczyznę polaryzowanego światła na lewo.

4. **Alkaloidy liści kakao.** Z liści *Erythroxyllon Coca* wyosobniono kilka alkaloidów, mianowicie:

kokainę	$C_{17}H_{21}NO_4$
cynamylokokainę	$C_{19}H_{23}NO_4$
α-truksyllinę	$(C_{19}H_{23}NO_4)_2$
β-truksyllinę	$(C_{19}H_{23}NO_4)_2$
benzoiloekgoninę	$C_{16}H_{19}NO_4$
tropakokainę	$C_{15}H_{19}NO_2$

Podstawą powyższych alkaloidów jest t. zw. *ekgonina*, czyli kwas 3-hyhroksytropano-2-karbonowy:



Chemja tego kwasu dotychczas nie jest jeszcze w zupełności wyjaśniona. Ponieważ wzór powyższy zawiera 3 węgle asymetryczne, więc spodziewać się można 2^3 izomerów czyli 8. Dotychczas poznano tylko dwa, mianowicie t. zw. l-ekgoninę, otrzymaną przy rozkładzie hydrolitycznym kokainy i d-ekgoninę, która powstaje z tamtej przy ogrzewaniu z alkaljami; oba te kwasy nie stoją jednak w stosunku antimerów, gdyż skręcają płaszczyznę polaryzacji w strony przeciwne w niejednakowym stopniu.

Na szczególną uwagę zasługuje fakt, że ekgonina daje przy utlenieniu tropinon, który z kolei może być przemieniony w tropinę (patrz wyżej); na zasadzie tej przemiany stworzono zatem przejście od szeregu alkaloidów grupy kokainy do grupy atropiny.

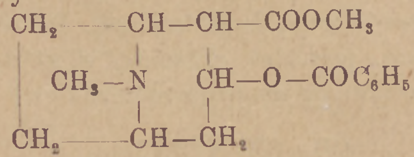
l-Kokainę — alkaloid z liści peruwiańskiego kakao — wyosobniono po raz pierwszy w r. 1860. Pod wpływem wrzącej wody ulega rozkładowi na benzoiloekgoninę i alkohol metylowy:

$$C_{17}H_{21}NO_4 + H_2O = C_{16}H_{19}NO_4 + CH_3OH.$$

Środki hydrolityczne jak kwasy mineralne lub ługi, rozkładają kokainę na ekgoninę, kwas benzoesowy i alkohol metylowy:

$$C_{17}H_{21}NO_4 + 2H_2O = C_9H_{15}NO_3 + C_7H_6O_2 + CH_3OH.$$

Wobec tego należy uważać kokainę za ester metylowy i benzoesowy ekgoniny:



l-Kokaina krystalizuje się w pryzmach o punkcie topliwości 98°; ma zastosowanie jako środek znieczulający. Zwykle stosuje się chlorowodorek.

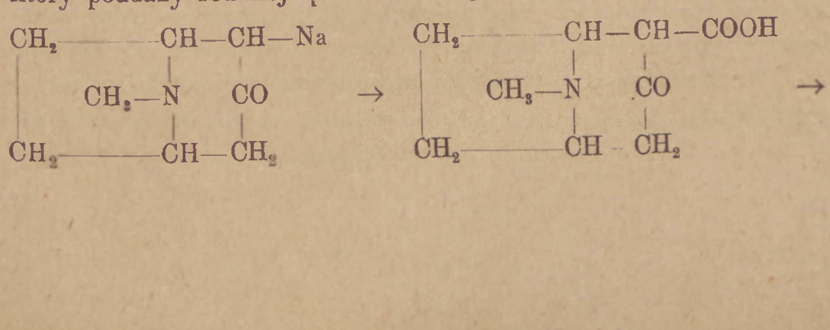
Pogląd powyższy, dotyczący budowy kokainy, potwierdza się przez częściową syntezę; jeżeli mianowicie ogrzewać się będzie l-ekgoninę z bezwodnikiem benzoesowym i jodkiem metylu, wówczas otrzyma się produkt identyczny z naturalną l-kokainą:

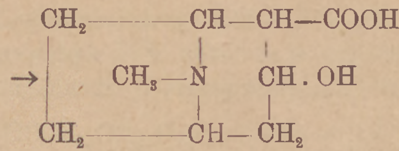
$$C_8H_{13}\begin{cases}COOH \\ OH\end{cases} + (C_6H_5CO)_2O + CH_3I =$$

$$= C_8H_{13}N\left(\begin{matrix}COOCH_3 \\ O.COC_6H_5\end{matrix}\right) + HI + C_6H_5COOH.$$

Kompletnej syntezy l-kokainy dotychczas nie udało się urzeczywistnić, gdyż nieznany jest sposób otrzymywania l-ekgoniny. Można natomiast otrzymać optycznie bierną, racemiczną kokainę, posługując się optycznie bierną ekgoniną, którą otrzymano w sposób następujący:

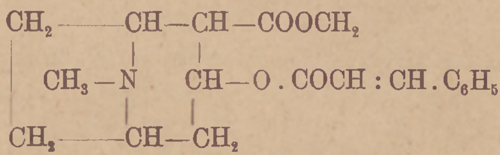
Sól sodową tropinonu traktuje się w obecności eteru bezwodnikiem węglowym, przyczem powstaje kwas tropinono-β-karbonowy który poddany redukcji przeistacza się w racemiczną ekgoninę:



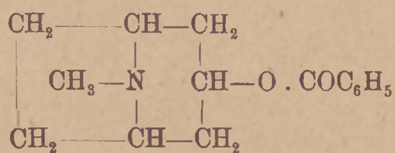


Racemiczna ekgonina krystalizuje się z trzema cząsteczkami wody i topi w temp. 251°. Pod wpływem bezwodnika benzoesowego i jodku metylowego daje kokainę optycznie bierną.

Obok zwykłej kokainy poznano ciało do niej bardzo zbliżone, a różniące się jedynie charakterem rodnika kwasu aromatycznego, podstawiającego wodór grupy hydroksylowej. Do takich ciał należy *kokaina cynamylowa*, pochodna ekgoniny, w której wodór grupy hydroksylowej podstawiony jest przez rodnik kwasu cynamonowego:



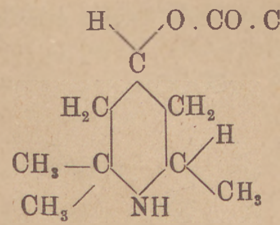
Na szczególną uwagę zasługuje jeszcze *tropakokaina*, którą w nowszych czasach stosują z dobrym skutkiem do znieczulania tułowia przez wstrzykiwania do rdzenia pacierzowego. Tropakokaina jest estrem benzoesowym ψ-tropiny (porównaj str. 523); sztucznie można ją otrzymać przez benzoilowanie ψ-tropiny:



Ponieważ ψ-tropinę można przemienić łatwo w tropinę, więc daną jest też możność przemienie tropakokainy w atropinę. Tropakokaina krystalizuje się z łatwością, topi się w temp. 49° i jest optycznie bierna.

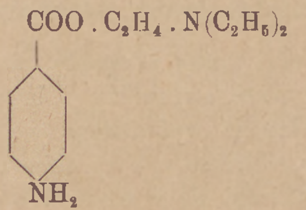
Surogaty kokainy. Na uwagę zasługuje, że niektóre estry kwasów aromatycznych działają na ustrój zwierzęcy w sposób analogiczny jak kokaina i bywają stosowane w lecznictwie zamiast niej.

1. Eukaina-B jest estrem benzoilowym trójmetylo-hydroksypiperydyny:



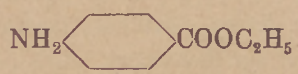
Chlorowodorek jest to krystaliczny proszek, dość łatwo rozpuszczalny w wodzie, p. t. 268°. Działanie znieczulające jest nieco słabsze jak kokainy.

2. **Nowokaina** jest estrem dwuetylaminoetylowym kwasu p-amino-benzoesowego:



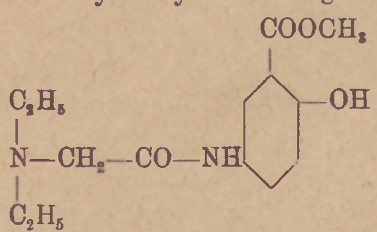
Chlorowodorek tego związku jest proszkiem białym krystalicznym, łatwo w wodzie rozpuszczalnym, o p. t. 155°. Powoduje silne znieczulenie, choć krótkotrwałe; sześciokrotnie mniej trująca niż kokaina.

3. **Anestezyna** jest estrem etylowym p-aminobenzoesowego kwasu



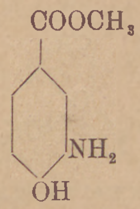
słabo gorzki krystaliczny biały proszek o p. t. 90°, prawie nierozpuszczalny w wodzie.

4. **Nirwanina** jest chlorowodorkiem estru metylowego dwuetyloglikokolo-m-amino-o-hydroksybenzoesowego kwasu:



Powoduje znieczulenie, toksyczność znacznie mniejsza niż kokainy. Łatwo w wodzie rozpuszczalne igiełki o p. t. 185.

5. **Ortoform** ester metylowy kwasu p-hydroksy-m-aminobenzoesowego:



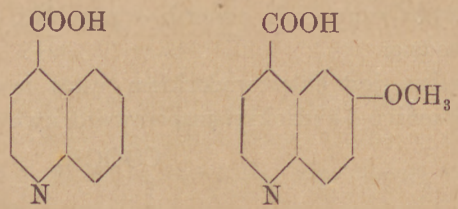
działa znieczulająco, zwłaszcza przy ranach ciętych i oparzeniach. Białe kryształki o p. t. 142°, nierozpuszczalne w wodzie.

V. Alkaloidy grupy chinolinowej.

Do tej grupy należą ważne alkaloidy, znane pod nazwą chininy i cynchoniny, a także strychniny i brucyny. Budowa tych ciał nie jest jeszcze należycie wyświetlona we wszystkich szczegółach. Pierwsze dwa wyosobniono z kory chinowej.

1. **Chinina** krystalizuje się w eterze lub alkoholu, w postaci jedwabistych igieł, o punkcie topliwości 177°. Najlepsze gatunki kory zawierają 2 do 3% chinininy i nieco cynchoniny. Ta ostatnia występuje w większych ilościach w t. zw. szarej korze chinowej (*Cinchona Huanaco*).

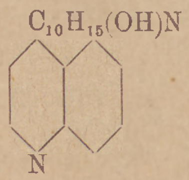
Skład chininy odpowiada wzorowi $C_{20}H_{24}N_2O_2$, a cynchoniny $C_{19}H_{22}NO$. Obie dają przy utlenianiu pochodne chinoliny; pierwsza t. zw. kwas chininowy, który okazał się kwasem p-metoksycynchoninowym, a druga kwas cynchoninowy, czyli p-chinolinokarbonowy:



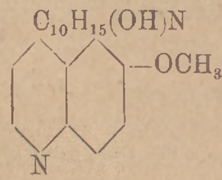
kwas cynchoninowy kwas p-metoksycynchoninowy

Związki te różnią się o tyle, o ile są odmienne wzory empiryczne obu zasad, a ponieważ jest rzeczą prawdopodobną, że grupy karbonowe w obu przypadkach powstały przez utlenienie jakichś bocznych łańcuchów, znajdujących się w para pozycji względem atomu azotu, i ponieważ w układach tych tkwić muszą grupy hy-

droksyłowe, zdradzające się zdolnością wytwarzania pochodnych benzoilowych przez chininę i cynchoninę pomimo trzeciorzędowo-zasadowego charakteru tych ciał, więc dochodzimy do następujących przybliżonych schematów:



cynchonina



chinina

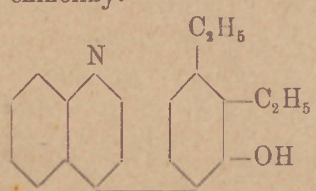
Co się tyczy budowy układu $C_{10}H_{15}(OH)N$, t. zw. drugiej połowy chininy i cynchoniny, to ważne wskazówki dało badanie *cynchenu* i *chinenu*, anhydrozwiązków obu alkaloidów, otrzymanych przez działanie na nie naprzód chlorku fosforowego a potem wodzianu potasowego. Owe anhydrozwiązki ulegają znamiennej przemianie pod wpływem środków hydrolitycznych, n. p. kwasu bromowodorowego. Cynchen w tych warunkach daje apocynchen i amonjak:

$$C_{19}H_{20}N_2 + H_2O = C_{19}H_{19}NO + NH_3,$$

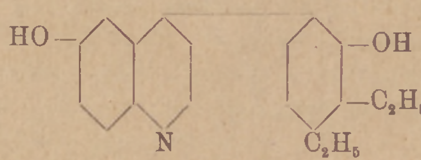
a chinen — apochinen, amonjak i bromek metylowy:

$$C_{19}H_{19}(OCH_3)N_2 + H_2O + HBr = C_{19}H_{19}NO_2 + NH_3 + CH_3Br.$$

Apocynchen i apochinen okazały się pochodnemi γ-o-fenolo-chinoliny:



apocynchen



apochinen

Całkiem odmiennie odbywa się przebieg hydrolizy powyższych anhydrozwiązków przy ogrzewaniu z 20% roztworem kwasu fosforowego w temp. 170°—180°. W warunkach tych cynchen daje *lepidynę* i *merochinen*:

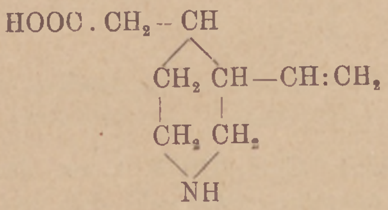
$$\underset{\text{cynchen}}{C_{19}H_{20}N_2} + 2H_2O = \underset{\text{lepidyna}}{C_{10}H_9N} + \underset{\text{merochinen}}{C_9H_{15}NO_2}$$

(γ-metylo-chinolina)

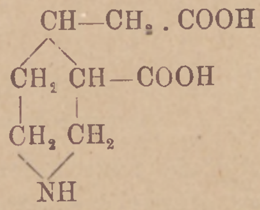
Merochinen zaś, poddany działaniu środków utleniających, przeobraża się w t. zw. kwas *cyncholoiponowy* i kwas mrówkowy:

$$C_9H_{15}NO_2 + 4O = C_8H_{13}NO_4 + CH_2O_2.$$

Związek pomiędzy wspomnianemi ciałami ilustrują wzory następujące:

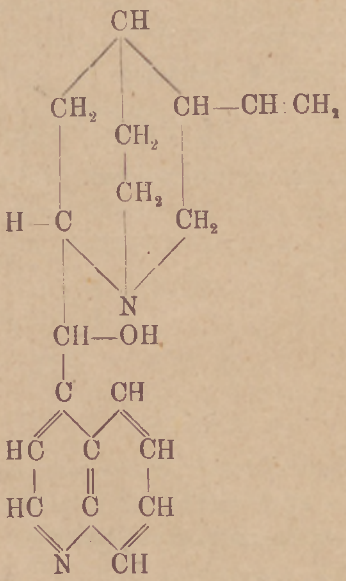


merochinen

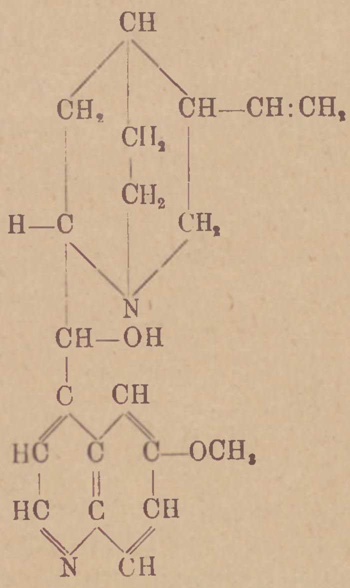


kwas cyncholoiponowy

których udowodniem zajął się głównie Königs. Według tych wzorów „druga połowa“ cząsteczki chininy i cynchoniny zawiera układ piperydynowy. Ten sam badacz podał ostatnie przybliżone wzory obu alkaloidów, które brzmią jak następuje:



cynchonina



chinina

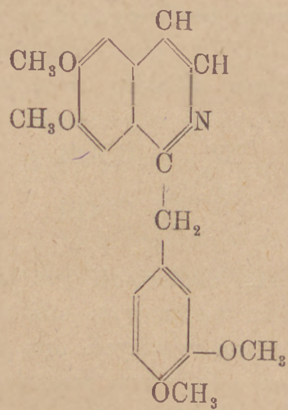
2. **Strychnina i brucyna**. Skład strychniny odpowiada wzorowi $C_{21}H_{22}N_2O_2$, a brucyny $C_{23}H_{26}N_2O_4$. Budowa tych alkaloidów

jest jeszcze zupełnie ciemna. Cząsteczki ich zawierają prawdopodobnie układ uwodorodniony chinoliny lub indolowy.

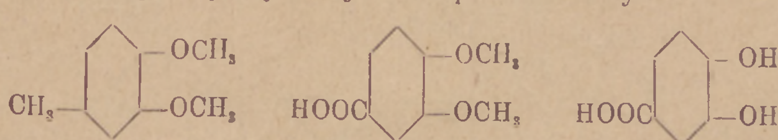
VI. Alkaloidy grupy izochinolinowej.

Do tej grupy należą alkaloidy: papaweryna, laudanozyna, narkotyna i narceina, wyosobnione z opjum.

1. **Papaweryna.** Najdokładniej zbadano dotychczas *papawerynę*, której budowa odpowiada wzorowi:



Za wzorem tym przemawia przedewszystkiem okoliczność, że papaweryna ogrzewana z jodowodorem traci cztery grupy metylowe w postaci jodku metylu, przeobrażając się w t. zw. papawerolinę, i że pod wpływem wodzianu potasowego rozkłada się na dwie części, jedną zawierającą azot i drugą wolną od azotu. Pierwsza okazała się dwumetoksy-izochinoliną, druga dwumetylo-homo pyrokatechiną, dającą przy utlenieniu kwas *weratrumowy*, który po wydzieleniu grup metylowych daje kwas protokatechowy:

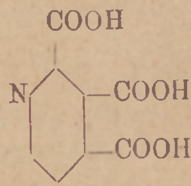


dwumetylo-homo-pyrokatechina kw. weratrumowy kw. protokatechowy

Na zasadzie tych wyników można było już przypuszczać, że papaweryna powstaje przez skojarzenie cząsteczki dwumetoksy-izochinoliny z cząsteczką dwumetylo-homo-pyrokatechiny:

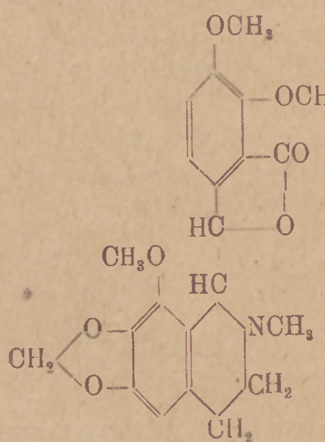
$$C_{11}H_{11}NO_2 + C_9H_{12}O_2 = C_{20}H_{21}NO_4 + H_2.$$

Należało tylko jeszcze rozstrzygnąć, za pośrednictwem których grup atomowych skojarzenie takie dochodzi do skutku. Sprawę tę wyświetlił Goldschmidt. Przedewszystkiem należy stwierdzić, że skojarzenie to nie może nastąpić za pośrednictwem grup metoksylowych, gdyż wszystkie cztery pozostają bez zmiany w obu produktach rozkładu papaweryny; wobec tego pozostaje tylko przypuszczenie, że rolę pośredniczącą bierze na siebie grupa metylowa i że alkaloid ten jest pochodną fenilo-izochinolino-metanu, fakt, który popiera się jeszcze przez tę okoliczność, że pod wpływem nadmanganianu potasowego papaweryna daje kwas 1-2-3-pirydynotrójkarbonowy:

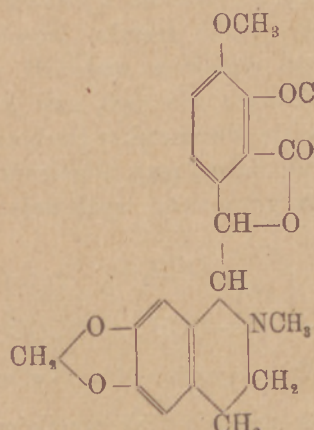


Ostatnio wspomniana okoliczność jest jednocześnie dowodem, że w związku z układem metanowym stoi ten węgiel pierścienia izochinolinowego, który stoi w pozycji orto do atomu azotu, zgodnie z powyżej podanym całkowitym wzorem konstytucyjnym.

2. **Hydrastyna** i **narkotyna** są ciałami blisko z sobą spokrewnionemi, jak pouczają następujące wzory budowy:



narkotyna



hydrastyna

Budowę dwu tych alkaloidów badano w sposób analogiczny jak papaweryny. Stwierdzono, że narkotyna przy ogrzewaniu z wodą

do 140° lub z rozcieńczonym kwasem siarkowym rozkłada się na dwie cząsteczki, z których tylko jedna zawiera azot. Otrzymano mianowicie kwas *opjanowy* i *hydrokotarninę*:

$$\underset{\text{narkotyna}}{C_{22}H_{23}NO_7} + H_2O = \underset{\text{kw. opjanowy}}{C_{10}H_{10}O_5} + \underset{\text{hydrokotarnina}}{C_{12}H_{15}NO_3}.$$

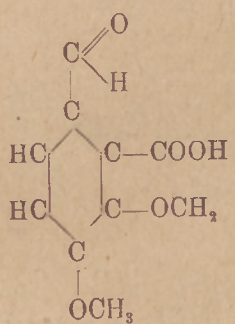
Pod wpływem środków utleniających również zachodzi rozkład, mianowicie:

$$C_{22}H_{23}NO_7 + O + H_2O = \underset{\text{kw. opjanowy}}{C_{10}H_{10}O_5} + \underset{\text{kotarnina}}{C_{12}H_{15}NO_4}.$$

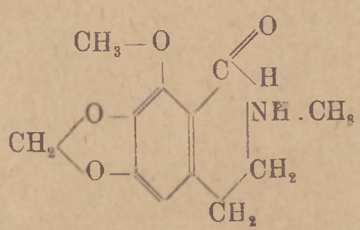
Środki redukujące powodują podobny rozkład jak hydrolityczne, z tą tylko różnicą, że powstaje zamiast kwasu opjanowego jego produkt redukcji, mianowicie *mekonina*:

$$C_{22}H_{23}NO_7 + 2H = \underset{\text{mekonina}}{C_{10}H_{10}O_4} + \underset{\text{hydrokotarnina}}{C_{12}H_{15}NO_3}.$$

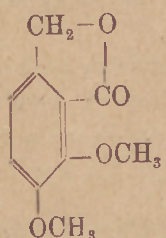
Budowę wszystkich tych produktów rozkładu zdołano wyświetlić. W szczegóły wdawać się nie możemy, przytoczymy tylko odnośne wzory:



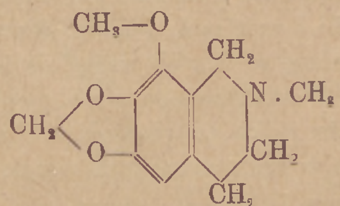
kwas opjanowy



kotarnina



mekonina



hydrokotarnina

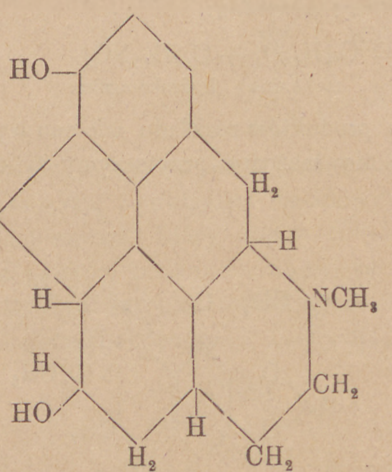
Po poznaniu budowy dwu części składowych narkotyny nie było już rzeczą zbyt trudną wywnioskować w jaki sposób się one

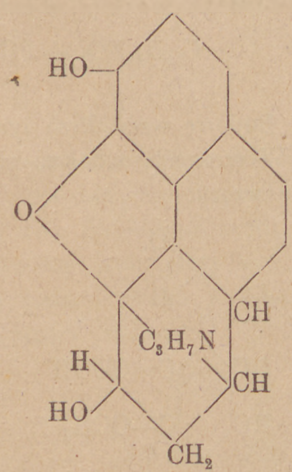
kojarzą przy tworzeniu cząsteczki alkaloidu. Nieobecność grupy aldehydowej w alkaloidzie, a pojawienie się jej w produktach utleniania, zarówno w t. zw. opjanowym kwasie jak w kotarninie, przemawiały za tem, że łączenie się uskutecznia się właśnie zapomocą tych dwu węgli, które tkwią w grupach aldehydowych. Opierając się na tem, Freund postawił wyżej podane wzory dla narkotyny i uboższej od niej o jednę grupę metoksylową hydrastyny.

VII. Alkaloidy grupy fenantrenowej.

Tutaj należą: morfina, kodeina i tebaina.

1. Morfina stanowi główną część składową opjum. Budowa jej nie jest jeszcze ustalona. Podano następujące dwa wzory:





Przypuszczenie, że morfina, podobnie jak *kodeina* i *tebaina*, zawierają układ fenantrenowy, opiera się na fakcie, że otrzymano z nich niewątpliwie pochodne fenantrenu (por. str. 421), mianowicie t. zw. morfol i morfenol, a nawet fenantren.

Przemianę w morfol, względnie jego metylową pochodną czyli metylomorfol uskuteczniono w ten sposób, że naprzód poddano morfinę działaniu jodku metylowego, w obecności wodzianu potasowego; wytworzono w tych warunkach metylomorfinę czyli kodeinę:

$$C_{17}H_{17}NO(OH)_2 + CH_3I + KOH =$$
$$= KI + H_2O + C_{17}H_{17}NO(OH)(OCH_3).$$

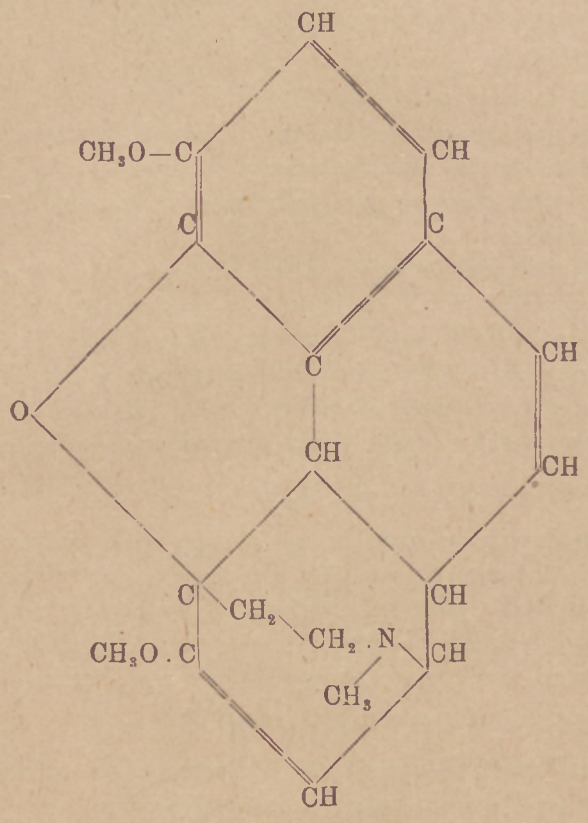
Kodeina pod wpływem dalszego działania jodku metylu i wodzianu potasowego przeobraża się w t. zw. *metylo-morfimetynę*, która

traktowana bezwodnikiem octowym ulega rozszczepieniu na pochodną acetylową metylomorfolu i dwumetylaminu obok hydroksyetylo-dwumetyl-aminu:

$$HO . CH_2 . CH_2 . N(CH_3)_2.$$

Fenantren otrzymano z morfiny, jak również z metylomorfimetyny przy destylacji z pyłkiem cynkowym.

Podobną do morfiny budowę ma też tebaina. Według Freunda odpowiada jej wzór następujący:



D. Związki cyjanowe.

Wśród związków tej grupy spotykamy zarówno ciała z otwartemi układami atomowemi, jak z pierścieniowemi, które należy zaliczyć do heterocyklowych:

1. **Cyjan.** Ciałem macierzystem tej grupy ciał jest *cyjan*, zwany

także *dwucyjanem*. Otrzymać go można przy ogrzewaniu cyjanków ciężkich metali, n. p.:

$$2CuSO_4 + 4KCN = Cu_2(CN)_2 + C_2N_2 + 2K_2SO_4.$$

Sądząc z budowy cyjanu: $\begin{array}{c} C\equiv N \\ | \\ C\equiv N \end{array}$, według której jest on nitrylem kwasu szczawiowego, należało spodziewać się jego powstawania z soli amonowej kwasu szczawiowego. Istotnie szczawian amonowy ogrzewany ze środkami odwadniającemi rozkłada się według równania następującego:

$$C_2O_4(NH_4)_2 - 4H_2O = C_2N_2.$$

Cyjan jest gazem bezbarwnym, o ostrym zapachu, trującym, skraplającym się na płyn bezbarwny w temp. -25^0. W wodnym roztworze cyjan ulega szybko przemianie w brunatne ciało, t. zw. kwas *azulminowy*.

2. **Kwas pruski** czyli *cyjanowodorowy* jest połączeniem wodorowem cyjanu — HCN. Znajduje się w stanie wolnym w niektórych roślinach podzwrotnikowych; wytwarza się przy hydrolitycznym rozkładzie amygdaliny, glikozydu, wyosobnionego z gorzkich migdałów.

Sztucznie otrzymuje się kwas pruski najprościej przy ogrzewaniu żelazocyjanku potasowego z kwasem siarkowym:

$$2K_4Fe(CN)_6 + 3H_2SO_4 = FeK_2Fe(CN)_6 + 3K_2SO_4 + 6HCN.$$

Bezwodny kwas pruski jest płynem bezbarwnym, wrącym w 26^0 i zestalającym się w -14^0. Jest nader silną trucizną.

Cyjanowodór może być uważany za nitryl kwasu mrówkowego, w który się istotnie przeobraża pod wpływem wodzianu sodowego. Pod wpływem środków redukujących daje metyloamin:

$$HCN + 4H = H_3C . NH_2.$$

Kwas pruski zachowuje się jak związek tautomeryczny, t. j. reaguje w myśl dwóch wzorów konstytucyjnych:

$$H-C\equiv N \quad i \quad H-N=C.$$

Zwykłe sole kwasu pruskiego budowy Me'CN otrzymuje się przy ogrzewaniu ciał organicznych, zawierających azot, z potasowcami. Szczególnie ważny jest cyjanek potasowy, którym ekstrahuje się złoto z piasków złotodajnych. Zachodzi przytem reakcja następująca:

$$2Au + 4KCN + 2H_2O + O_2 = 2KAu(CN)_2 + 2KOH + H_2O_2$$
$$\text{i } 2Au + 4KCN + H_2O_2 = 2KAu(CN)_2 + 2KOH.$$

Na wielką skalę otrzymują obecnie cyjanek potasowy, przepuszczając amonjak ponad rozpaloną mieszaniną węglanu potasowego i węgla:

$$K_2CO_3 + NH_3 = KOCN + H_2O + KOH$$
$$KOCN + C = KCN + CO$$

Cyjanki mają skłonność do wytwarzania t. zw. soli kompleksowych, które nie dają ani odczynów zwykłych metali, ani reakcyj cyjanowodoru. Do najważniejszych tego rodzaju ciał zalicza się żelazocyjanek potasu $K_4Fe(CN)_6 + 3H_2O$ i żelazicyjanek potasu $K_3Fe(CN)_6$; pierwszy otrzymuje się przy ogrzewaniu ciał organicznych azotowych z potażem i żelazem, a drugi z tamtego przy działaniu chloru:

$$2K_4Fe(CN)_6 + Cl_2 = 2K_3Fe(CN)_6 + 2KCl.$$

Podstawą obu wspomnianych soli są odpowiednie kwasy: $H_4Fe(CN)_6$ i $H_3Fe(CN)_6$ zwane *kwasem żelazocyjanowodorowym*, względnie *żelazicyjanowodorowym*. Budowa tych związków nie jest jeszcze ustalona; niektórzy przypuszczają, że są to pochodne trójcyjanu względnie kwasu trójcyjanowodorowego:

$$\begin{array}{ccccc} H-C & = & N & - & C-H \\ | & & & & \| \\ N & = & CH & - & N \end{array}$$

Na uwagę zasługuje jeszcze t. zw. *nitroprusydek sodowy* $Fe(CN)_5NONa_2 + 2H_2O$, powstający z żelazocyjanku sodowego pod wpływem kwasu azotowego. Związek ten krystalizuje się w czerwonych pryzmach. Roztwory nitroprusydku sodowego zabarwiają się pod wpływem siarczków na fioletowo.

3. Kwas cyjanowy HCNO. Sole tego kwasu otrzymuje się przy działaniu cyjanu na wodziany potasowców w temperaturach niskich:

$$2KOH + C_2N_2 = KCN + KCNO + H_2O.$$

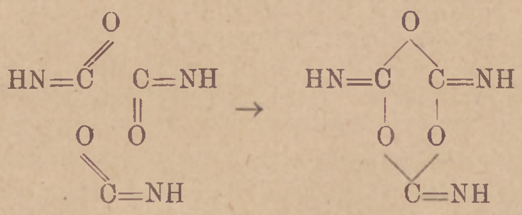
Również łatwo otrzymuje się cyjaniany przy utlenieniu cyjanków. Kwas cyjanowy reaguje w myśl dwu wzorów konstytucyjnych

$$HO-C\equiv N \quad \text{i} \quad H-N=C=O,$$

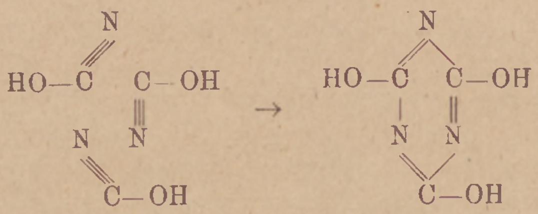
dając cyjaniany MeOCN i izocyjaniany MeNCO.

Wolny kwas cyjanowy otrzymano przy destylacji kwasu cy-

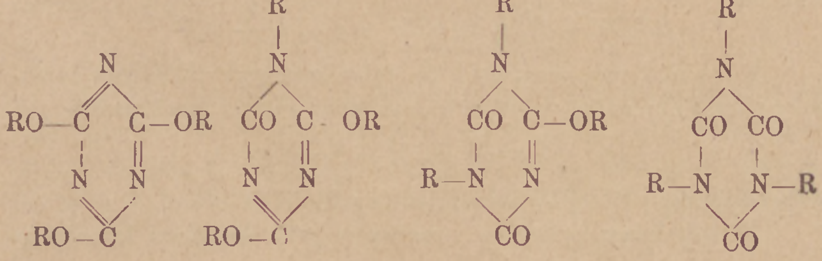
janurowego. Jest to płyn bezbarwny, bardzo łatwo ulegający rozkładowi w temp. ponad 0^0, zapachem przypominający kwas octowy. Dłuższego przechowywania w niskich temperaturach zresztą także nie znosi, przeobraża się bowiem w t. zw. *cyjamelid*, w którego tworzeniu się biorą zapewne udział trzy cząsteczki kwasu izocyjanowego:



Cyjamelid jest ciałem białem, nierozpuszczalnem w wodzie; przy ogrzewaniu daje kwas cyjanowy, który ogrzewany dalej rozkłada się wreszcie na amonjak i bezwodnik węglowy; ogrzewanie z wodą powoduje przekształcenie w związek izomeryczny, *kwas cyjanurowy*. Kwas cyjanurowy można zresztą otrzymać jeszcze innemi sposobami, n. p. przez suchą destylację kwasu moczowego albo ogrzewanie mocznika; w ostatnim przypadku naprzód zachodzi wydzielenie amonjaku i utworzenie kwasu cyjanowego, który następnie zaraz dalej się polimeryzuje, dając kwas cyjanurowy:



Kwas cyjanurowy zachowuje się jak związek tautomeryczny; znane są cztery rodzaje estrów, odpowiadające następującym wzorom budowy:



4. **Chlorocyjan** $Cl - C \equiv N$ może być uważany za chlorek normalnego kwasu cyjanowego. Otrzymać go można przez działanie chloru na rozcieńczony wodny roztwór kwasu pruskiego:

$$HCN + Cl_2 = HCl + Cl.CN.$$

Chlorocyjan jest gazem skraplającym się w temp. 14·5°, bardzo trującym, polimeryzującym się łatwo na chlorek cyjanurowy $C_3N_3Cl_3$. Z wodzianem potasowym daje chlorek potasu i cyjanian:

$$NC.Cl + 2KOH = NCOK + KCl + H_2O.$$

Estry znane są tylko szeregu izo: $O = C = NR$. Otrzymuje się je przez działanie jodków alkilowych na cyjanian srebrowy według równania:

$$OCN.Ag + IC_2H_5 = AgI + O:C:N.C_2H_5.$$

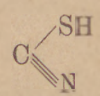
Estry tego rodzaju są płynami o przykrym zapachu, ulegające pod wpływem wodzianu potasowego rozkładowi na bezwodnik węglowy i pierwszorzędne aminy:

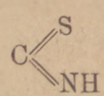
$$O:C:N.C_2H_5 + H_2O = CO_2 + H_2N.C_2H_5.$$

Z amonjakiem lub zasadami amonowemi wytwarzają się pochodne mocznika:

$$C_2H_5NCO + NH_3 = C_2H_5NH.CO.NH_2.$$

5. **Kwas tiocyjanowy** lub *rodanowy* HCNS jest analogiem kwasu cyjanowego, zawierającym siarkę. Może on, podobnie jak kwas cyjanowy, reagować w myśl dwu wzorów konstytucyjnych:



i


jako normalny i izotiocyjanowy.

W stanie wolnym odpowiada mu wzór pierwszy. Otrzymać go można z soli barowej przez działanie kwasu siarkowego. Jest to płyn bezbarwny, łatwo wrzący, zapachem przypominający kwas octowy. Pod wpływem soli żelazowych zabarwia się na czerwono. Z pośród soli najczęściej otrzymuje się sól potasową i amonową. Pierwsza powstaje najłatwiej przy stapianiu cyjanku potasowego z siarką:

$$KCN + S = KCNS,$$

druga z siarczku węglowego pod wpływem amonjaku:

$$CS_2 + 2NH_3 = CNS(NH_4) + H_2S.$$

Estry normalnego kwasu tiocyjanowego otrzymuje się przy ogrzewaniu rodanku potasowego z jodkami alkilów:

$$CNSK + IC_2H_5 = CNS - C_2H_5 + KI.$$

Są to płyny o zapachu przykrym, które pod wpływem środków redukujących przeobrażają się w cyjanowodór i merkaptany:

$$CNSC_2H_5 + 2H = CNH + HS . C_2H_5.$$

Estry kwasu izotiocyjanowego noszą nazwę *olejków gorczycznych*. Ważnym przedstawicielem tej grupy ciał jest olejek gorczyczny allilowy, składnik *Sinapis nigra*: $S:C:N - CH_2 . CH:CH_2$. Sztucznie można ciała tego typu otrzymać z pierwszorzędnych aminów przez działanie siarczku węglowego. W pierwszem stadjum reakcji otrzymuje się alkilowe związki dwutiokarbaminowych kwasów:

$$2C_2H_5NH_2 + CS_2 \rightarrow CS\begin{matrix}\diagup SH . NH_2 . C_2H_5 \\ \diagdown NH . C_2H_5\end{matrix}$$

które pod wpływem chlorku rtęciowego lub żelazowego rozkładają się, dając estry kwasu *izorodanowego*:

$$CS\begin{matrix}\diagup SH . NH_2 . C_2H_5 \\ \diagdown NH . C_2H_5\end{matrix} = S:C:N . C_2H_5 + H_2S + NH_2 . C_2H_5.$$

Za powyższem formułowaniem tych estrów przemawia fakt, że pod wpływem kwasu solnego dają pierwszorzędne aminy, bezwodnik węglowy i siarkowodór:

$$S:C:N . C_2H_5 + 2H_2O = NH_2 . C_2H_5 + CO_2 + H_2S.$$

a z środkami redukującemi pierwszorzędne aminy i aldehyd tiomrówkowy:

$$S:C:NC_2H_5 + 4H = NH_2 . C_2H_5 + SCH_2.$$

6. **Cyjanoamid** $N \vdots C - NH_2$ lub $NH = C = NH$ otrzymuje się albo przez działanie amonjaku na chlorocyjan, albo z tiomocznika pod wpływem tlenku rtęciowego lub wodzianu ołowiawego:

$$N \vdots C - Cl + HNH_2 = HCl + N \vdots C - NH_2$$
$$NH_2 - CS - NH_2 \rightarrow H_2S + NCNH_2.$$

Cyjanoamid jest ciałem bezbarwnem, krystalicznem, topniejącem w temp. 40°. Przy ogrzewaniu przeobraża się w cyjanuramid $C_3N_3(NH_2)_3$, zwany także *melaminem*. Cyjanoamid zachowuje się na podobieństwo ciał amfoterowych, zarówno z kwasami jak z zasadami wytwarza sole. Szczególnie ważna jest sól wapniowa cyjanoamidu. otrzymana po raz pierwszy przez Polzeniusza przy ogrzewaniu w piecu elektrycznym mieszaniny tlenku wapnia i węgla w atmosferze azotowej:

$$CaO + 2C + 2N = CaCN_2 + CO.$$

Sól ta cyjanoamidu nosi w handlu nazwę wapna azotowego (azotniaku) i ma zastosowanie jako sztuczny nawóz, gdyż pod wpływem wody ulega stopniowo rozkładowi na amonjak:

$$CaCN_2 + 3H_2O = CaCO_3 + 2NH_3.$$

Pod wpływem wrzącej wody związek ten rozkłada się w inny sposób, powstaje mianowicie dwucyjanodwuamid i wodorotlenek wapniowy:

$$2CaCN_2 + 4H_2O = 2Ca(OH)_2 + (CN . NH_2)_2.$$

Ten ostatni związek proponują obecnie zużytkowywać w technice, poddając go stapianiu z sodą w obecności węgla, przyczem zachodzi prawdopodobnie rozkład w myśl następującego równania:

$$(CN . NH_2)_2 + Na_2CO_3 + 2C = 2NaCN + NH_3 + H + 3CO + N,$$

t. j. otrzymuje się cyjanek sodowy, mający zastosowanie w ekstrakcji złota.

7. **Kwas piorunujący** C:NOH, czyli oksym tlenku węglowego, otrzymano przy rozkładzie t. zw. rtęci piorunującej zapomocą kwasów. Wspomnianą sól otrzymuje się przy rozpuszczaniu rtęci w nadmiarze kwasu azotowego i dodaniu alkoholu. Kwas piorunujący jest ciałem gazowem, silnie trującem.

CZĘŚĆ CZWARTA.

Pochodne arsenu i fosforu i związki organometaliczne.

Do związków organometalicznych zalicza się związki alkilów i acylów z metalami, z pośród których do wytwarzania tego ro-

dzaju połączeń nadają się przeważnie tylko takie, które stosownie do miejsca ich w perjodycznym układzie pierwiastków zbliżają się własnościami do elektroodjemnych metaloidów. Związki alkilowe metali, odpowiadające najwyższej wartościowości danych metali, są płynami wrzącemi bez rozkładu, n. p.:

$$Hg(CH_3)_2\ ,\ Al(CH_3)_3\ ,\ Sn(CH_3)_4\ ,\ Pb(CH_3)_4.$$

Jednowartościowych rodników w rodzaju $Hg(CH_3)$, $Sn(CH_3)_3$ etc. nie zdołano wyosobnić; znane są natomiast odpowiednie wodziany, jak $Hg(CH_3)OH$, $Tl(CH_3)_2OH$ i t. d., które zachowują się na podobieństwo wodzianów potasowców. W niektórych przypadkach mogą rodniki jednowartościowe, wydzielone z odpowiednich związków, kojarzyć się z sobą, dając związki, zawierające w cząsteczce dwa atomy metali:

$$\begin{array}{cccc} As(CH_3)_2 & Si(CH_3)_3 & Sn(CH_3)_3 & Pb(CH_3)_3 \\ | & | & | & | \\ As(CH_3)_2 & Si(CH_3)_3 & Sn(CH_3)_3 & Pb(CH_3)_3 \end{array}$$

Dwuwartościowe rodniki jak $Bi(CH_3)$, $Sn(C_2H_5)_2$ etc. mogą niekiedy istnieć w stanie wolnym, a w połączeniach, jak tlenkach, solach, zachowują się jak dwuwartościowe metale. Trójwartościowe wreszcie $\equiv As(CH_3)_2$ mogą być porównane z glinem.

Organometaliczne związki mogą być otrzymane zapomocą kilku metod. Najprostsza polega na działaniu jodków alkilów na metale lub spiże metaliczne. Utworzone organometale mogą następnie reagować w dalszym ciągu z innemi metalami lub ich połączeniami, jak n. p. chlorkami. Ogólną ich cechą jest, że nie dają zwykłych odczynów jonowych metali, gdyż nie ulegają elektrolitycznej dysocjacji, albo ulegając jej dają jony ujemne zawierające atom metalu.

1. Potasowcoalkile. *Alkilowych* połączeń *potasowców* dotychczas nie otrzymano w stanie czystym; za ich istnieniem przemawia eksperyment następujący: przy dodaniu cynkoetylu do sodu lub potasu otrzymuje się mieszaninę, która z bezwodnikiem węglowym daje sól sodową kwasu propionowego. Fakt ten tłumaczy się obecnością sodoetylu:

$$C_2H_5Na + CO_2 = C_2H_5COONa$$

2. Magnezodwumetyl otrzymano przez działanie magnezu na odpowiedni związek rtęciowy, w postaci białej masy, samozapalnej nawet w atmosferze bezwodnika węglowego.

3. **Magnezoalkilochlorowcowe** związki otrzymuje się łatwo przy działaniu proszku magnezowego na eterowe roztwory chlorowcoalkilów; powstają przytem połączenia zawierające eter, którego wydzielić nie można. Związki magnezoalkilochlorowcowe łączą się łatwo z aldehydami, ketonami, bezwodnikiem węglowym, estrami i t. d. i odgrywają w licznych syntezach ważną rolę, na co już niejednokrotnie zwracaliśmy uwagę.

4. **Cynkoalkilowe** związki należą do najlepiej zbadanych. Otrzymuje się je według równań następujących:

$$C_2H_5I + Zn = I \,.\, Zn \,.\, C_2H_5$$
$$2IZnC_2H_5 = Zn(C_2H_5)_2 + ZnI_2$$

rozkład jodo-cynkowego związku zachodzi przy ogrzewaniu. Cynkoalkile są płynami bezbarwnemi, dymiącemi na powietrzu, ulegającemi łatwo zapaleniu. Cynkometyl wre w temp. 46°, cynkoetyl w 118°, cynkopropyl w 146°.

Cynkoalkile są ciałami reagującemi nader energicznie w rozmaitych kierunkach i dlatego mają liczne zastosowania w różnych syntezach. Pod wpływem wody ulegają rozkładowi, dają węglowodory nasycone obok wodorotlenku cynkowego (por. str. 9). Powolne utlenienie przemienia je w ciała podobne do nadtlenków n. p. $(CH_3)_2ZnO_2$, które bardzo łatwo eksplodują. Z alkoholami reagują zależnie od ilości użytego alkoholu w myśl następujących równań:

$$Zn\begin{cases}C_2H_5\\C_2H_5\end{cases} + C_2H_5OH = Zn\begin{cases}OC_2H_5\\C_2H_5\end{cases} + C_2H_6$$

$$Zn\begin{cases}C_2H_5\\C_2H_6\end{cases} + 2C_2H_5OH = Zn\begin{cases}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{cases} + 2C_2H_6.$$

5. **Rtęcioalkile** mogą być również łatwo otrzymywane. Szczególnie łatwo powstają z ortęci sodowej pod wpływem jodków alkilów w obecności estru octowego, którego rola w tej reakcji nie jest wyświetlona. Dwualkilowe połączenia rtęci są płynami bezbarwnemi, o charakterystycznym zapachu; działają nader energicznie trująco. Pod wpływem wody nie ulegają rozkładowi. Rtęciometyl $Hg(CH_3)_2$ wre w temp. 95°, rtęcioetyl w 159°.

Na uwagę zasługują także jednoalkilowe związki rtęciowe, które wytwarzają się przy działaniu rtęci na jodki alkilowe w obecności światła dziennego:

$$C_2H_5 . I + Hg = Hg \begin{cases} C_2H_5 \\ I \end{cases}$$

Jodki tej grupy są ciałami krystalicznemi, w wodzie nierozpuszczalnemi. Pod wpływem wodzianu srebrowego dają odpowiednie wodorotlenowe połączenia:

$$C_2H_5 . Hg . I + AgOH = C_3H_5Hg . OH + AgI.$$

6. **Cynoalkile.** Stopy cyny zawierające znaczniejsze ilości sodu dają z jodkami alkilów cynoczteroalkile:

$$2Sn + 4C_2H_5I = SnI_4 + Sn(C_2H_5)_4$$

Połączenia te są wytrzymałe na działanie wody, a chlorowce podstawiają w nich kolejno alkile n. p.:

$$Sn(C_2H_5)_4 + I_2 = C_2H_5I + (C_2H_5)_3SnI$$

Związek ten pod wpływem wodorotlenku potasu przemienia się w $(C_2H_5)_3Sn . OH$, ciało o własnościach silnie zasadowych.

Na szczególną uwagę zasługuje okoliczność iż jodki budowy

$$I . Sn \begin{cases} C_nH_{2n+1} \\ C_mH_{2m+1} \\ C_pH_{2p+1} \end{cases}$$

a więc zawierające „asymetryczny“ atom cyny, mogą występować w optycznie czynnych odmianach (Pope). Z tego wynika, że optyczna czynność powoduje się nie wyłącznie przez asymetryczny węgiel, tembardziej że odkryto też optycznie czynne pochodne czterowartościowej siarki budowy

$$HO—S \begin{cases} R_1 \\ R_2 \\ R_3 \end{cases}$$

i pięciowartościowego azotu

$$Cl—N \begin{cases} R_1 \\ R_2 \\ R_3 \\ R_4 \end{cases}$$

Obok powyższych związków poznano także analogiczne pochodne acylowe i związki zawierające glin lub ołów. Analogami

tych organometalowych połączeń są niektóre pochodne metaloidów, którym obecnie poświęcimy kilka słów; zachowują się one naogół odmiennie od tamtych skutkiem odmiennego charakteru atomu związanego z alkilem.

Związki *fosforu* z alkilami mają wiele podobieństwa do zwykłych zasad organicznych, zawierających azot. Nazwano je przeto *zasadami fosfonowemi* lub *fosfinami* względnie zasadami *alkilofosfonowemi* i stwierdzono, że przez podstawienie atomów wodoru fosforjaku przez grupy alkilowe otrzymuje się tem trwalsze i do amonjaku względnie aminów podobniejsze zasady, im dalej odbywa się substytucja. Fosfiny otrzymuje się w sposób podobny jak aminy, mianowicie ogrzewając jodek fosfonowy z jodkami alkilów w obecności tlenku cynkowego:

$$2PH_4I + 2C_2H_5I + ZnO = 2[P(C_2H_5)H_2 . HI)] + ZnI_2 + H_2O$$
$$PH_4I + 2C_2H_5I + ZnO = P(C_2H_5)_2H . HI + ZnI_2 + H_2O.$$

Pierwszy jodowodorek ulega rozkładowi na fosfin $PH_2(C_2H_5)$ już pod wpływem wody, drugi na $PH(C_2H_5)_2$ pod wpływem wodzianu potasowego.

Trzeciorzędne fosfiny otrzymuje się przy ogrzewaniu jodku fosfonowego z jodkami alkilów, w nieobecności tlenku cynkowego. Obok tego powstają też jodki fosfonowe:

$$PH_4I + 3CH_3I = P(CH_3)_3HI + 3HI$$
$$P(CH_3)_3HI + CH_3I = P(CH_3)_4I + HI.$$

Fosfiny są płynami silnie załamującemi światło, o silnym przykrym zapachu, nierozpuszczalne w wodzie, łatwo w alkoholu i eterze. Odczyn mają obojętny. Rozróżniamy pierwszo-, drugo-, trzeciorzędne fosfiny i zasady fosfonowe. Pierwszorzędne ogólnego wzoru $PH_2(C_nH_{2n+1})$ utleniają się łatwo pod wpływem kwasu azotowego na alkilofosforowe kwasy:

$$O = P\begin{cases} C_nH_{2n+1} \\ OH \\ OH \end{cases}$$

Drugorzędne fosfiny $PH(C_nH_{2n+1})_2$ dają przy utlenieniu dwualkilofosforowe kwasy:

$$O = P\begin{cases} C_nH_{2n+1} \\ C_nH_{2n+1} \\ OH \end{cases}$$

a jednowodorowe ich sole nie ulegają w przeciwstawieniu do jodowodorków pierwszorzędnych fosfinów rozkładowi pod wpływem wody. Trzeciorzędne wreszcie fosfiny dają przy utlenieniu tlenki fosfinowe:

$$O = P \begin{cases} C_nH_{2n+1} \\ C_nH_{2n+1} \\ C_nH_{2n+1} \end{cases}$$

a z siarczkiem węglowym połączenia $P(C_nH_{2n+1})_3 . CS_2$. Związek $P(C_2H_5)_3 . CS_2$ ma zabarwienie czerwone, którego powstawanie może być wyzyskane do wykrywania siarczku węglowego.

Zasady fosfonowe czwartorzędne bardzo przypominają zachowaniem się zwykłe zasady azotowe tego szeregu. Otrzymuje się je przez działanie jodków alkilów na trzeciorzędne fosfiny i rozkład utworzonego jodku wodzianem srebrowym:

$$P(CH_3)_3 + CH_3I = P(CH_3)_4 . I$$
$$P(CH_3)_4I + AgOH = AgI + P(CH_3)_4OH.$$

Zasady fosfonowe są ciałami krystalicznemi, silnie zasadowemi. Przy ogrzewaniu ulegają rozkładowi na węglowodór i tlenek trójalkilofosfinowy:

$$P(CH_3)_4 . OH = CH_4 + P \begin{cases} (CH_3)_3 \\ O \end{cases}$$

Alkiloarsenowe połączenia odegrały w chemji organicznej ważną rolę, szczególnie związki t. zw. grupy kakodylowej. Z powodu szczególnej natury arsenu związki jego z alkilami stoją na pograniczu metaloorganicznych związków oraz fosfinów i aminów. Trójalkilowe związki t. zw. arsyny nie mają już jednak charakteru zasadowego, lecz na podobieństwo fosfinów łączą się łatwo z tlenem, siarką i chlorowcami, wytwarzając pochodne pięciowartościowego arsenu:

$$As(C_nH_{2n+1})_3X_2.$$

Alkiloarsenowe połączenia wytwarzają się w warunkach następujących:

a) Przy ogrzewaniu octanu potasowego i bezwodnika kwasu arsenawego otrzymuje się t. zw. *alkarsyn* lub *tlenek kakodylowy*:

$$4CH_3 . COOK + As_2O_3 = [(CH_3)_2 . As]_2O + 2CO_3K_2 + 2CO_2.$$

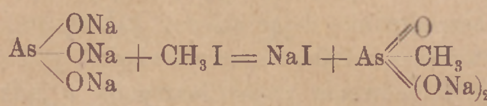
Alkarsyn odznacza się nader przykrym zapachem, a ponieważ

powyższa reakcja zachodzi nader łatwo, więc może być wyzyskana do wykrywania kwasu octowego lub arsenawego.

b) Trójalkiloarsyny wytwarzają się przy działaniu jodków alkilowych na arsenek sodu lub cynkoalkilów na trójchlorek arsenawy:

$$2AsCl_3 + 3Zn(CH_3)_2 = 2As(CH_3)_3 + 3ZnCl_2$$
$$AsNa_3 + 3C_2H_5I = As(C_2H_5)_3 + 3NaI.$$

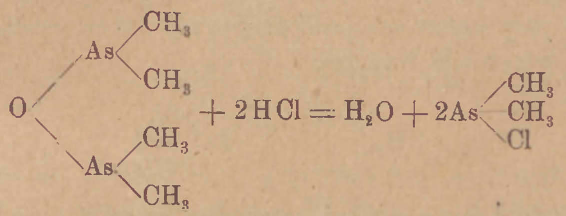
c) Z arseninami dają jodki alkilowe sole kwasów alkiloarsenowych:

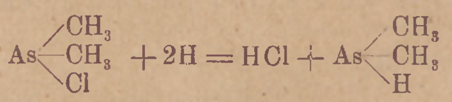


d) Jednoalkiloarsenawe połączenia, jak $As(C_nH_{2n+1})Cl_2$ otrzymuje się ze związków $As(C_nH_{2n+1})_3$ przez działanie chloru, przyczem powstają związki pochodne pięciowartościowego arsenu, które łatwo odszczepiają chlorowcoalkile, n. p.:

$$As(CH_3)_3 + Cl_2 = As(CH_3)_3Cl_2 \rightarrow CH_3 . Cl + As(CH_3)_2Cl$$
$$As(CH_3)_2Cl + Cl_2 = As(CH_3)_2Cl_3 \rightarrow CH_3 . Cl + As(CH_3)Cl_2$$

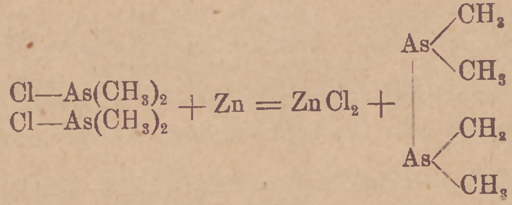
e) Dwualkiloarsenawe związki, w szczególności dwumetylowy otrzymuje się z tlenku kakodylowego, w myśl równań następujących:





t. j. tlenek kakodylowy rozkłada się pod wpływem kwasu solnego, dając chlorek kakodylowy, który pod wpływem środków redukujących przeobraża się w dwumetyloarsyn, zwany także kakodylowodorem.

f) Kakodyl, czyli arsenodwumetyl, otrzymano przy ogrzewaniu chlorku kakodylowego z opiłkami cynkowemi w atmosferze bezwodnika węglowego:



Jest to ciecz bezbarwna, w wodzie nieco rozpuszczalna, krzepnąca w temp. — 6°. Posiada przykry zapach, pobudzający do wymiotów. Na powietrzu zapala się, dając As_2O_3 , CO_2 i wodę. Z chlorem łączy się bezpośrednio, dając chlorek kakodylowy.

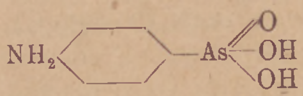
g) Czwartorzędne alkiloarsenowe związki typu $(C_nH_{2n+1})_4AsI$ powstają przy kombinowaniu trójalkiloarsynów z jodkami alkilów. Z wodzianem srebrowym dają czwartorzędne wodziany:

$$(C_nH_{2n+1})_4As . OH$$

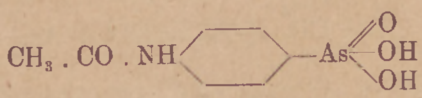
oddziaływujące na podobieństwo zasad.

W związku z powyższemi połączeniami arsenu zwrócimy uwagę na niektóre więcej skomplikowane połączenia arsenu, które, odegrały wielką rolę w niektórych gałęziach medycyny stosowanej.

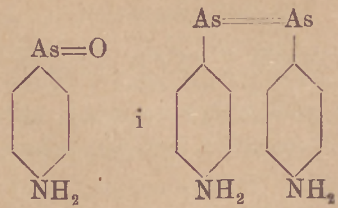
Atoksyl, czyli kwas p-amino-feniloarsynowy lub arsanilowy, otrzymano przy ogrzewaniu soli anilinowej kwasu arsenowego. Budowa jego odpowiada wzorowi:



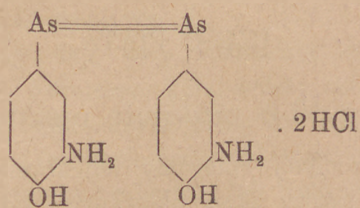
Arsacetyna jest acetylową pochodną związku poprzedniego:



Działanie obu powyższych preparatów na mikroorganizmy, szczególniej na spirochety, tłumaczy się przemianą ich w pochodne trójwartościowego arsenu, pod wpływem czynników redukujących ustroju wyższego spirochetami zakażonego. Atoksyl bowiem poddany redukcji in vitro przeobraża się w dwa ciała: t. zw. tlenek aminofeniloarsenowy i dwuaminoarsenobenzen:

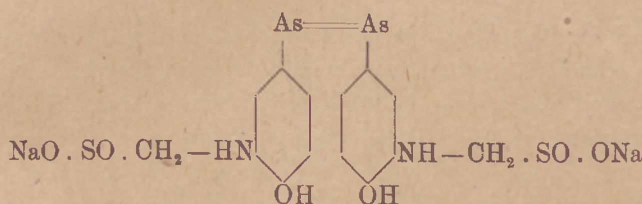


których własności trujące są znacznie silniejsze, aniżeli atoksylu. Temi spostrzeżeniami kierowany otrzymał P. Ehrlich wraz z Bertheimem *dwuhydroksy-dwuamino-arsenobenzen*, *salwarsan*:



zwany początkowo preparatem 606, który w terapji chorób powodowanych przez spirochety, między innemi kiły, odegrał pewną rolę.

Zbliżony do poprzedniego jest trwalszy od niego, *neosalwarsan*:



nadający się do injekcyj lepiej z powodu większej rozpuszczalności.

Z pośród nowszych arsenowych pochodnych wprowadzonych do lecznictwa wspomnimy jeszcze o *solarsonie*, który powstaje według reakcyj następujących. Naprzód kombinuje się heptyn, węglowodor nienasycony, z chlorkiem arsenawym:

$$\underset{\text{heptyn}}{CH_3(CH_2)_4 . C \vdots CH} + AsCl_3 = CH_3(CH_2)_4 . \overset{\overset{\displaystyle Cl}{|}}{C} : CH—As\begin{matrix} \diagup Cl \\ \diagdown Cl \end{matrix}$$

utworzony produkt addycji traci pod wpływem wody dwa atomy chloru, przemieniając się w pochodną bezwodnika arsenawego:

$$CH_3(CH_2)_4 . \overset{\overset{\displaystyle Cl}{|}}{C} : CH . As = O$$

która przemienia się pod wpływem wody utlenionej w pochodną kw. arsenowego, a sól amonowa jego jest solarsonem:

$$CH_3 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . \underset{\underset{\displaystyle Cl}{|}}{C} : CH—As\begin{cases} OH \\ = O \\ ONH_4 \end{cases}$$

CZĘŚĆ PIĄTA.

Związki o budowie nieznanej.

W części niniejszej omówimy najgłówniejsze wyniki badań nad budową ciał bardzo skomplikowanych, odgrywających ważną rolę w procesach biologicznych, mianowicie białek, enzymów, i zieleni roślinnej.

I. Białka (Protydy).

Białka należą do grupy ciał łatwo przechodzących w stan koloidów i posiadają niewątpliwie wielką masę cząsteczkową. Są to związki naogół nietrwałe, które pod wpływem zarówno chemicznych jak fizycznych czynników łatwo ulegają zmianom, nazywanym denaturowaniem białek. Pod wpływem energicznych środków hydrolitycznych, jak kwasu solnego, użytego w temperaturze wyższej, białka ulegają rozkładowi na ciała stosunkowo proste.

Białka dzielą na trzy wielkie grupy, które różnią się co do rodzaju produktów otrzymanych przy rozkładzie hydrolitycznym.

1. Białka proste czyli **proteiny** dają przy rozkładzie aminokwasy szeregu alifatycznego, aromatycznego i heterocyklowego. Niektóre dają oprócz tego kwas fosforowy. Tutaj wchodzą:

a) protaminy
b) albuminy
c) globuliny
d) histony
e) fosforoproteiny.

Protaminy są najprostszemi białkami, spotykanemi przedewszystkiem w spermie ryb. Dają one przy rozkładzie znaczne ilości t. zw. dwuaminokwasów i posiadają silny charakter zasadowy.

Albuminy mają charakter amfoterowy; wśród produktów ich rozkładu nie spotkano glikokolu. Z wodnych roztworów strącają się dopiero przy zupełnem nasyceniu płynu siarczanem amonowym.

Globuliny mają charakter słabych kwasów; przy rozkładzie dają one niedużo glikokolu. W wodzie rozpuszczają się jedynie w obecności śladów soli jak NaCl. Z wodnych roztworów strącają się gdy płyn jest do połowy nasycony siarczanem amonowym. Histony mają charakter zasadowy.

Fosforoproteiny dają przy rozkładzie hydrolitycznym obok aminokwasów kwas fosforowy. Tutaj należy sernik, czyli kazein.

2. **Białka złożone czyli proteidy** dają oprócz aminokwasów spotykanych w proteinach przy rozkładzie hydrolitycznym inne jeszcze układy organiczne bezbarwne lub barwne, t. zw. prostetyczne. Proteidy dzielimy na

a) Nukleoproteidy
b) Glikoproteidy
c) Chromoproteidy.

Nukleoproteidy, składniki jąder komórkowych, dają przy rozkładzie oprócz aminokwasów, ciała purynowe i pirymidynowe, węglowodan i kwas fosforowy.

Glikoproteidy dają prócz aminokwasów glikozamin w większych ilościach.

Chromoproteidy są kombinacją białka (histonu) z układem barwnym, zawierającym żelazo lub miedź.

3. **Skleroproteidy** różnią się od proteinów własnościami fizycznemi, są przeważnie w wodzie nierozpuszczalne, zawierają mniej węgla i azotu niż proteiny. Zaliczamy do nich kolagen tkanki łącznej, keratyn włosów i rogów, elastyn tkanki elastycznej (ścianki naczyń krwionośnych) i t. p.

Następujące aminokwasy wyosobniono dotychczas z białek:

glikokol . . . . $CH_2 . NH_2 . COOH$
alaninę . . . . $CH_3 . CH(NH_2)COOH$
serynę . . . . $HO . CH_2 . CH(NH_2) . COOH$
kwas aminoizowalerjanowy $(CH_3)_2CH . CH(NH_2) . COOH$

kwas aminokapronowy czyli
norleucynę . . . . $CH_3 . CH_2 . CH_2 . CH_2—CH(NH_2) . COOH$

leucynę . . . . $(CH_3)_2CH . CH_2 . CH(NH_2) . COOH$

izoleucynę . . . . $(CH_3)(C_2H_5)>CH . CH<(NH_2)(COOH)$

kwas asparaginowy . . . . $COOH—CH . NH_2 . CH_2 . COOH$

kwas glutaminowy . . . . $COOH—CH . NH_2 . CH_2 . CH_2 . COOH$

lizynę . . . . $NH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH(NH_2)COOH$

argininę . . . . $NH=C(NH_2)–NH–CH_2–CH_2–CH_2–CH(NH_2)–COOH$

kwas dwuamino-trójhydroksy-dodekanowy,

cystynę . . . . $COOH—CH(NH_2)—CH_2—S—S—CH_2—CH(NH_2)—COOH$

cysteinę . . . . $CH_2(SH)—CH(NH_2)—COOH$

Z pośród aromatycznych wyosobniono:

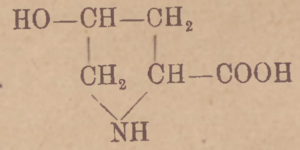
feniloalaninę . . . . . . $C_6H_5—CH_2—CH(NH_2)—COOH$

tyrozynę . . . . $HO . C_6H_4—CH_2 . CH(NH_2) . COOH$

Z pośród heterocyklowych połączeń wreszcie:

histydynę . . . . $HC=C—CH_2—CH(NH_2)—COOH$, HC i C połączone przez $NH—CH=N$ (pierścień)

prolinę . . . . $CH_2–CH_2$, CH_2 $CH—COOH$, zamknięte przez NH (pierścień)

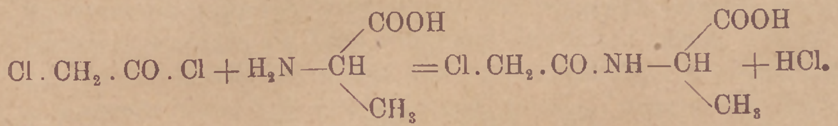
β-hydroksyprolinę . . . . 

tryptofan, por. str: 469.

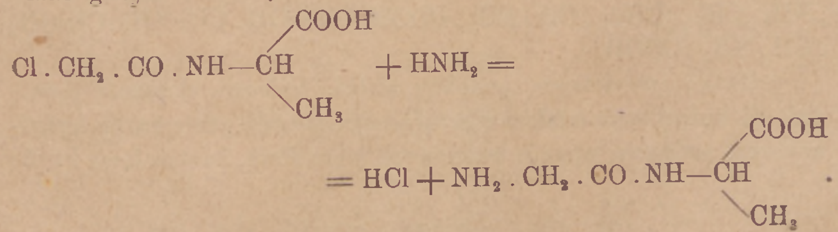
Co się tyczy budowy proteinów to do niedawna powszechnie przyjmowano zgodnie z E. Fischerem, że powyżej przytoczone amino-kwasy znajdują się w cząsteczce białka w stanie gotowym i że kojarzą się z sobą w ten sposób, iż grupa karbonowa jednego kwasu łączy się z aminową drugiego dając układy amido-kwasowe:

—CO—NH—.

Za tym poglądem zdawał się przemawiać fakt, że udało się wyosobnić z pośród produktów hydrolizy niektórych ciał białkowych t. zw. peptydy, które okazały się identyczne z ciałami syntetycznie otrzymanemi i powyższy układ atomowy niewątpliwie zawierające. Z fibroinu jedwabiu udało się wyosobnić mianowicie glicylo [1])-d-alaninę, która powstaje sztucznie w warunkach następujących: chlorek kwasu jednochlorooctowego skombinowano z d-alaniną, przyczem reakcja zachodzi w myśl równania:



Wytworzone ciało ogrzewano następnie z amonjakiem i otrzymano glicylo-d-anilinę



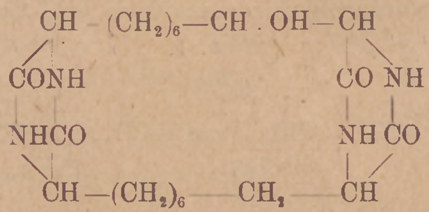
Ponadto otrzymano z fibroinu bezwodniki peptydowe jak glicylo-d-alaniny, d-alanilo-l-seryny, i czteropeptyd: dwuglicylo-d-alanilo-l-tyrozynę. Z żelatyny pod wpływem trypsyny otrzymano bezwodniki: glicylo-proliny i leucylo-proliny.

Troensegaard dał w ostatnich czasach dowody na to, że

[1]) glicylo = glikokolo.

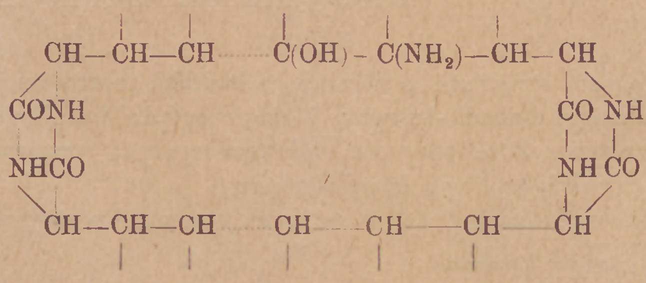
pogląd Fischera nie odpowiada istotnemu stanowi rzeczy. Według niego w cząsteczce białka przeważają układy heterocyklowe przedewszystkiem pyrrolowe, które nader łatwo ulegają rozwarciu przy hydrolizie i dają w rezultacie aminokwasy i to zawsze, zgodnie z tym poglądem, szeregu α. Pyrrolowe pochodne, a zwłaszcza uwodorodnione, wspomniany autor otrzymał hydrolizując acetylowane, a więc w pewnej mierze utrwalone białka, jodowodorem albo też sodem metalicznym w obecności alkoholu amylowego.

Jeszcze inny pogląd na budowę białka wypowiadają Sadikow i Zelinsky. Według nich w białku niema otwartych łańcuchów peptydowych, w myśl Fischera, lecz układy pierścieniowe t. zw. *polipeptyny*. Powstające przy hydrolizie białka niejednokrotnie bezwodniki peptydowe uważają autorowie rosyjscy za preformowane w cząsteczce białka, tembardziej, że hydrolizując czynnikami, jak oni sądzą słabemi (ogrzewanie w autoklawach do 180° i 0·5%—1% HCl) otrzymuje się głównie bezwodniki. Oprócz już znanych prostszych bezwodników tego rodzaju opisują autorowie bardzo złożone, przez nich wyosobnione jak



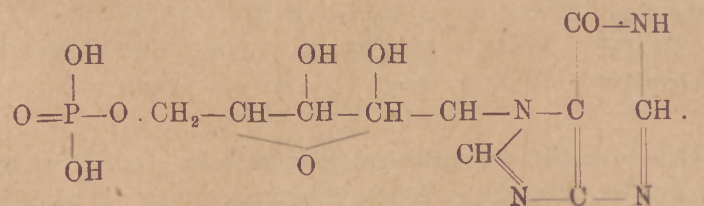
utworzony z dwóch dwuaminokarbonowych kwasów $HOOC.CH.NH_2.CH_2.(CH_2)_6.CH.NH_2.COOH$ i $COOH.CH.NH_2.CH(OH).CH.NH_2.COOH$.

Białko przedstawia podobny układ, którego złożoność powoduje się substytucją wodorów grup metylenowych przez grupy hydroksylowe, aminowe, rdzenie benzenowe, pyrrolowe, imidazolowe i t. d.:



Sprawa budowy nawet białka prostego jak widzimy bynajmniej załatwioną nie jest i wymaga dalszego opracowywania. Jeszcze trudniej przedstawia się sprawa budowy proteidów.

Nukleoproteidy dają, jak wspomniano, przy energicznym hydrolitycznym rozkładzie oprócz aminokwasów, wytwarzanych także przez proteiny, kwas fosforowy, węglowodan i zasady purynowe. Łagodniejsze środki hydrolityczne rozkładają nukleoproteidy stopniowo na części stosunkowo znacznie mniej złożone. Pepsyna n. p. rozkłada nukleoproteid naprzód na *nuklein* i protein, nuklein zaś pod wpływem działania zasad daje znów cząsteczkę proteinu i t. zw. *kwas nukleinowy.* Ten ostatni wreszcie pod wpływem kwasów albo wody w temp. 175° rozpada się na kwas fosforowy, węglowodan i zasadę purynową. Z tego widać, że poznanie budowy kwasów nukleinowych ma dla poznania nukleoproteidów pierwszorzędne znaczenie. Stwierdzono, że różnią się one stosownie do tego, czy są pochodzenia roślinnego czy zwierzęcego, i że naogół budowa ich wzoruje się na budowie kwasu *inozynowego* i *guanilowego.* Pierwszy znalazł Liebig w ekstrakcie mięsnym obok t. zw. *inozyny.* Badanie tej ostatniej, uskutecznione przez Levene'a i Jacobsa wykazało, że składa się z pentozy d-rybozy — i hipoksantyny, a dalej że inozyna wytwarza się z kwasu inozynowego pod wpływem wrzącej wody, przyczem wydziela się kwas fosforowy. Wynika z tego że kw. inozynowy jest kombinacją kwasu fosforowego, pentozy i hipoksantyny a ponieważ kwas ten hydrolizowany kwasem solnym daje kwas rybozofosforowy, więc wynika z tego, że w kw. inozynowym składniki są uszeregowane zgodnie z następującym schematem:



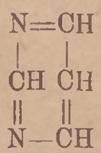
kwas fosforowy—ryboza—hipoksantyna

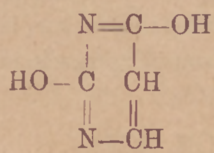
We wzorze niepewność przedstawia wszelako zarówno sposób łączenia się kw. fosforowego z rybozą (która grupa hydroksylowa tej ostatniej ulega esteryfikacji?) jak rybozy z hipoksantyną (czy istotnie miejsce 7 układu purynowego jest zaangażowane?). Ciał podobnych do inozyny, zawierających resztę węglowodanową i zasady purynowej

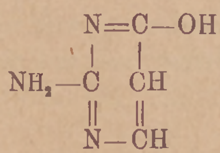
poznano więcej i nazwano je ogólnie *nukleozydami*, a *nukleotydem* nazywają ogólnie analogi kw. inozynowego. Opierając się na budowie kwasu inozynowego i badaniu produktów rozkładu kwasów nukleinowych roślinnych Levene sądzi, iż są one *polinukleotydami*, powstającemi przez kojarzenie reszt pentozowych i kw. fosforowego kilku nukleotydów n. p.:

kwas fosforowy — ryboza — guanina
|　　　　　|
kwas fosforowy — ryboza — cytozyna
|　　　　　|
kwas fosforowy — ryboza — adenina
|　　　　　|
kwas fosforowy — ryboza — uracyl
|　　　　　|
kwas fosforowy — ryboza — guanina
|　　　　　|
kwas fosforowy — ryboza — cytozyna
|　　　　　|
kwas fosforowy — ryboza — adenina

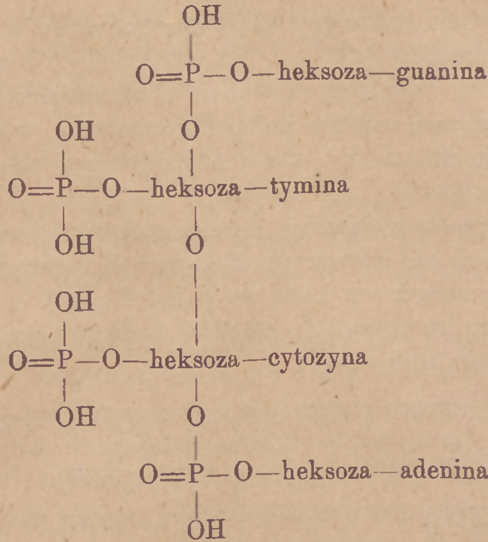
Jak z powyższego schematu widać w skład kw. nukleinowych wchodzą nietylko układy purynowe ale i pirymidynowe jak uracyl i cytozyna:


pirymidyna

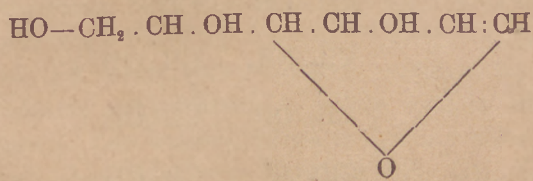

uracyl


cytozyna.

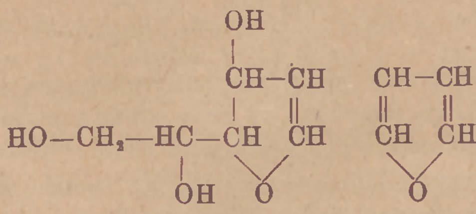
Kwasy nukleinowe zwierzęce (głównie badano grasicowe) różnią się zasadniczo od roślinnych tem, że zamiast pentozy zawierają heksozę lub układ do niej bardzo zbliżony. Z pośród zasad zawierają podobnie jak roślinne zarówno purynowe jak pirymidynowe. Budowę przedstawia schemat następujący:



Heksozą jest z reguły d-glikoza. W ostatnich czasach dyskutuje się też możliwość, że nie glikoza jest składnikiem właściwym a t. zw. *glikal*, glikoza nienasycona



Z poglądem tym stoi w zgodzie okoliczność, że nukleinowe kwasy zwierzęce dają tak łatwo odczyny furanowe:



glikal furan

Nukleiny są jak powyżej zaznaczono kombinacją kw. nukleinowego z proteinem, a gdy do takiej olbrzymiej już cząsteczki przyczepi się druga cząsteczka proteinu, niekoniecznie identyczna

z pierwszą, powstaje nukleoproteid. Cząsteczka zatem tego ostatniego jest wprost olbrzymia.

Glikoproteidy dają przy hydrolizie obok aminokwasów spotykanych w proteinach większe ilości glikozaminu i wówczas noszą nazwę *mucynów*, albo t. zw. kwas chondroitynosiarkowy i noszą nazwę *chondroproteidów*.

Obok mucynów rozróżniają jeszcze *mukoidy*, które w odróżnieniu od pierwszych nie wytwarzają śluzowatych roztworów.

Chondroitynosiarkowy kwas ma skład $C_{18}H_{27}NSO_{17}$ i rozkłada się pod wpływem energicznych środków hydrolitycznych na kwas siarkowy i *chondroitynę*:

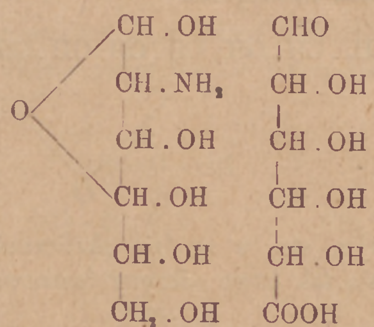
$$C_{18}H_{27}NSO_{17} + H_2O = H_2SO_4 + C_{18}H_{27}NO_{14}.$$

Chondroityna z kolei rozkłada się na kwas octowy i *chondrozynę*

$$C_{18}H_{27}NO_{14} + 3H_2O = 3C_2H_4O_2 + C_{12}H_{21}NO_{11}.$$

Budowa chondrozyny nie jest jeszcze wyjaśniona.

Niektórzy przypuszczają, że zawiera układ glikozaminowy i kwasu glikoronowego:



d-glikozamin kwas glikoronowy

Chromoproteidy zawierają jako grupę prostetyczną układ barwny. Są to ciała białkowe spotykane we krwi ustrojów zwierzęcych. Najważniejszym jest *hemoglobina* zawierająca żelazo, barwy czerwonej i *hemocyjanina*, barwy błękitnej zawierająca miedź. Pierwszą spotyka się we krwi zwierząt wyższych a drugą niższych, jak mięczaków.

Hemoglobina daje pod wpływem środków hydrolitycznych protein, t. zw. globin i grupę prostetyczną zawierającą żelazo. Pod wpływem tlenu powietrza hemoglobina przemienia się w oksyhemoglobinę, w której cząsteczka tlenu tylko luźno się trzyma cząsteczki.

Działanie energiczniejszych środków utleniających przemienia hemoglobinę w methemoglobinę. Trzy wspomniane ciała oznaczają zwykle jak następuje:

Hb	HbO_2	Hb—OH
hemoglobina	oksyhemoglobina	methemoglobina.

Hemoglobiny różnych gatunków zwierząt różnią się między sobą na skutek różnego składu komponenty proteinowej (globinu), komponenta zaś barwna okazała się we wszystkich przypadkach identyczną.

Odszczepienie grupy prostetycznej z barwników krwi uskutecznia się przez działanie łagodnych środków hydrolitycznych. Hemoglobina daje przytem hemochromogen, a methemoglobina hematynę zwaną także w ostatnich czasach hydroksyheminą. Oksyhemoglobina daje w obecności kwasu solnego lub kw. organicznych i soli kuchennej t. zw. heminę, która ze względu na łatwość z jaką może być otrzymaną jest podstawowym produktem w badaniach barwnika krwi.

Heminę w stanie krystalicznym otrzymał po raz pierwszy Teichman, b. prof. anatomji Uniw. Jagiell. Szczegółowe badania heminy zawdzięczamy Nenckiemu i Sieberowej oraz Nenckiemu i Zaleskiemu. Skład jej odpowiada wzorowi $C_{34}H_{32}O_4N_4FeCl$. Chlor, podobnie jak żelazo tego związku — znajdują się w heminie w t. zw. połączeniu organicznem, t. j. nie ulegają odszczepieniu w postaci jonowej. Ług sodowy usuwa z heminy chlor dając hematynę, której odpowiada wzór $C_{34}H_{32}O_4N_4Fe.OH$. Chcąc z heminy lub hematyny usunąć żelazo należy je traktować dość energicznemi środkami, jak stężonym kw. siarkowym, jodowodorowym lub bromowodorowym. Nencki i Zaleski otrzymali po raz pierwszy z heminy czysty produkt wolny od żelaza, t. zw. *hematoporfirynę*, rozkładając ją roztworem bromowodoru w kwasie octowym lodowym. Reakcja zachodzi według równania:

$$C_{34}H_{32}O_4N_4FeCl + 4HBr = FeClBr_2 + C_{34}H_{34}O_4N_4H_2Br_2$$

$$C_{34}H_{34}O_4N_4H_2Br_2 + 2H_2O = 2HBr + C_{34}H_{34}O_4N_4(OH)_2.$$

W hematoporfirynie przyjmuje się zatem dwie grupy hydroksylowe; oprócz tego stwierdzono obecność dwu grup karbonowych, ponadto, że jest zasadą zdolną do nasycenia dwóch cząsteczek jednozasadowych kwasów.

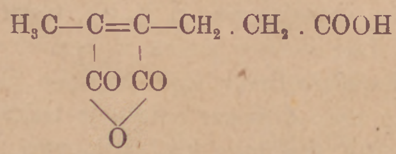
Z bliższych pochodnych hematoporfiryny wymieniamy eter dwumetylowy dwumetylowego estru:

$$C_{32}H_{32}N_4(COOCH_3)_2(OCH_3)_2.$$

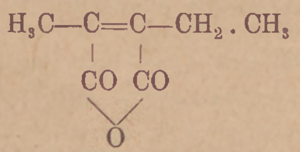
W bliskim stosunku do hematoporfiryny stoi *mezoporfiryna* $C_{34}H_{38}O_4N_4$ wytwarzająca się z pierwszej przez działanie środków redukujących, jak roztworu jodowodoru w kwasie octowym; w porównaniu z hematoporfiryną jest ona uboższa w tlen, nie zawiera bowiem grup hydroksylowych, a tylko dwie karbonowe.

Badania budowy heminy i ciał do niej zbliżonych opierają się na podstawowych odkryciach Nenckiego i Zaleskiego osiągniętych przy redukcji tego ciała i Küstera — przy utlenianiu. Hemina, podobnie jak porfiryny daje przy redukcji hemopyrrol, który początkowo uważano za ciało jednolite o składzie $C_8H_{13}N$, a które okazało się mieszaniną różnych homologów pyrrolu mianowicie: $\beta_1\beta_2$-metylo-etylopyrrolu (Marchlewski i Grabowski), $\beta_1\beta_2$-metylo-etylo- α-metylo-pyrrolu (por. str. 455), $\beta_1\beta_2$-metylo-etylo-α_2 etylo-pyrrolu (por. str. 456) i $\beta_1\beta_2$-metylo-etylo-$\alpha_1\alpha_2$-dwumetylopyrrolu (Willstätter) (patrz str. 456).

Utlenianie przekształca heminę, podobnie jak porfiryny w t. zw. kw. hematynowy $C_8H_9O_4N$, który przy zmydleniu traci azot w postaci amonjaku przekształcając się w ciało $C_8H_8O_5$. To ostatnie okazało się pochodną bezwodnika maleinowego budowy:



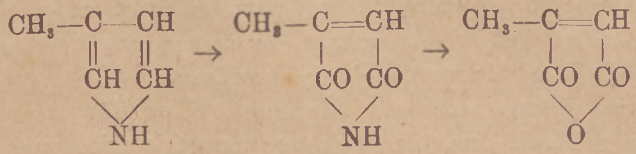
Za tem przemawia fakt, że ciało $C_8H_8O_5$ ogrzewane do wyższych temperatur traci bezwodnik węglowy i daje bezwodnik metylo-etylo-maleinowy:



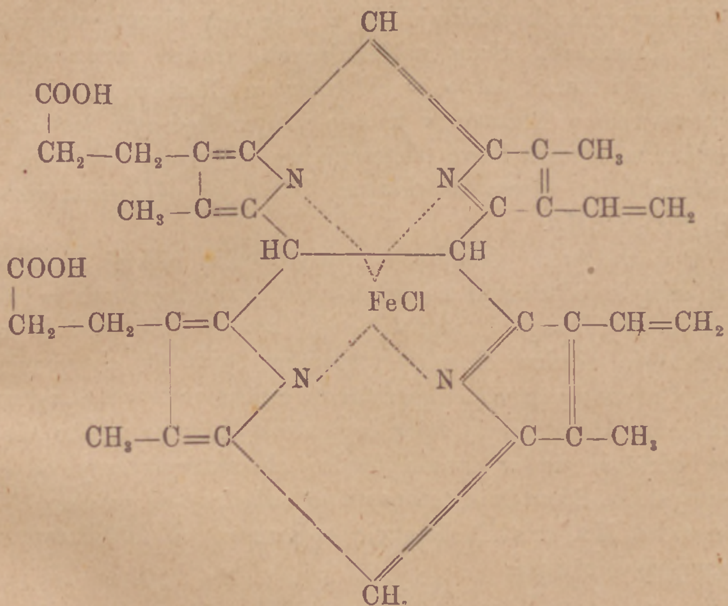
dający się otrzymać syntetycznie (por. str. 454).

Nietrudno zauważyć zgodność wyników redukcji barwnika krwi i utleniania. W obu przypadkach otrzymuje się pięcioczłonowe

związki, które stać muszą w genetycznym związku. Pogląd ten popiera się jeszcze przez spostrzeżenia Planchera, że utlenianie pyrrolowych pochodnych prowadzi do pochodnych bezwodnika maleinowego n. p.:



Opierając się na powyższych badaniach analitycznych próbowano też ująć wzorami konstytucję heminy. Poniżej podajemy wzór Küstera, który jednak nie może jeszcze uchodzić za ostateczny wyraz istotnego stanu rzeczy:



II. Chlorofile.

Zieleń roślin wyższych jest mieszaniną czterech barwników, na co po raz pierwszy wskazał Stokes. Dwa z nich mają zabarwienie zielone, a dwa żółte. Spostrzeżenia Stokesa poszły w zapomnienie, dopiero L. Marchlewski i C. A. Schunck ponownie zwrócili

na nie uwagę i udowodnili, że są trafne. Dwa zielone barwniki różnią się odcieniami; barwnik z odcieniem błękitnym nazywamy obecnie *neochlorofilem* a z odcieniem żółtym *allochlorofilem*. Roztwory różnią się też widmowo; oba powodują wprawdzie obok innych smugi absorbcyjne w czerwonej części widma, lecz smuga neochlorofilu położona jest w porównaniu ze smugą powodowaną przez allochlorofil bliżej podczerwonej części widma.

Barwa zielona roztworów mieszaniny chlorofilów staje się pod wpływem działania kwasów oliwkową; powstaje mieszanina dwóch ciał, które, jak po raz pierwszy ściśle udowodnił Tswett pochodzą od innego chlorofilu. Nazwano je *neo-* i *allochlorofilanem*. Każdy z tych związków pod wpływem działania stężonych kwasów ulega dalszym przemianom, neo-chlorofilan daje *filocyjaninę* a allochlorofilan — *filoksantynę*.

Filocyjanina krystalizuje się w pięknych ciemno stalowo-błękitnych blaszkach, silnie połyskujących, trudno rozpuszczalnych w alkoholu i eterze, łatwo w chloroformie. Roztwory mają barwę oliwkowo-zieloną. Roztwór w kwasie solnym stężonym jest zielony. Filocyjanina zawiera łatwo odszczepiającą się grupę metylową, jest prawdopodobnie estrem metylowym. Skład jej odpowiada wzorowi $C_{34}H_{33}N_4O_4(OCH_3)$.

Pod wpływem alkaljów w temperaturze niskiej filocyjanina ulega zmianie, odszczepia się mianowicie grupa metylowa w postaci alkoholu metylowego i powstaje ciało zwane *β-filotaoniną*, która odznacza się bardzo charakterystycznem widmem absorbcyjnem. Pod wpływem wyższych temperatur, a częściowo nawet samorzutnie β-filotaonina odwadnia się dając bezwodnik, którego widmo absorbcyjne odróżnia się w sposób bardzo charakterystyczny od ciała macierzystego. Bezwodnik ten nazwano *anhydro-β-filotaoniną*, (Marchlewski, Malarski). Reakcje opisane można oddać zapomocą następujących równań:

$$\underset{\text{filocyjanina}}{C_{34}H_{33}N_4O_4(OCH_3)} + 2H_2O = \underset{\text{filotaonina}}{C_{34}H_{35}N_4O_5(OH)} + HO.CH_3$$

$$C_{34}H_{35}N_4O_5(OH) - H_2O = \underset{\text{anhydro-β-filotaonina}}{C_{34}H_{34}N_4O_5}.$$

Szczególnie ważne wyniki dało badanie zachowania się filocyjaniny i filotaoniny wobec alkaljów w wysokich temperaturach. Pierwsza daje mianowicie dwa ciała czerwone, które można oddzie-

lić na zasadzie różnych ich zasadowości, nazwane *α- i β-filoporfirynami*, filotaonina zaś daje tylko α-filoporfirynę.

Inaczej niż wyżej podano odbywa się przemiana chlorofilów pod wpływem alkaljów. W tych warunkach powstają t. zw. *alkachlorofile*, które mają również barwę zieloną, a pod wpływem kwasów nie dają ani filocyjaniny lub filoksantyny; alka-neo-chlorofil daje natomiast między innemi anhydro-β-filotaoninę (por. wyżej).

Z pośród czerwono zabarwionych pochodnych chlorofilów najdawniej znamy α-filoporfirynę. Bliższe jej badanie dało podstawy chemji chlorofilowej wogóle. Wzór filoporfiryny $(C_{16}H_{18}N_2O)x$ był bardzo zbliżony do wzoru hematoporfiryny podanego przez Nenckiego $(C_{16}H_{18}N_2O_4)_x$ skutkiem czego nasunęło się przypuszczenie, że ciała te są pokrewne. Dalsze badania w zupełności potwierdziły te przypuszczenia. Obie porfiryny mają nadzwyczaj podobne widma absorbcyjne, a przy redukcji jodowodorem w obecności jodku fosfonowego dają te same produkty t. j. metylo-etylo-pyrrol, dwa izomeryczne dwumetylo-etylo-pyrrole i trójmetylo-etylo-pyrrol (por. str. 456). Podobnie też przy utlenieniu obie porfiryny dają jednakowe pochodne bezwodnika maleinowego t. j. t. zw. kw. hematynowy i bezwodnik metylo-etylo-maleinowy.

Rezultaty te (Marchlewskiego i jego uczniów) skierowały chemję chlorofilu w dziedzinę chemji pyrrolu i sprzęgły chemicznie świat zwierzęcy i roślinny, udowodniły bowiem, że dwa barwniki chlorofil i hemoglobina, pomimo ich odmiennych funkcyj fizjologicznych, muszą być następstwem w zasadzie analogicznych przemian chemicznych w ustrojach. Świat roślinny zawierał niejako w stanie utajonym możliwość powstania ustrojów zwierzęcych.

Pokrewieństwo to chemiczne znalazło szczególnie ciekawe poparcie w fakcie, że filoporfiryny pod wpływem soli żelazowych przemieniają się w obecności soli kuchennej w *filoheminy* (Marchlewski, Robel) uderzająco podobne do właściwej heminy, otrzymanej z barwnika krwi. Przemianę anhydro-β filotaoniny w α filoporfirynę i tej ostatniej w α-filoheminę uwidaczniają równania następujące:

$$\underset{\text{anhydrofilotaonina}}{C_{34}H_{34}O_5N_4} + H_2O = \underset{\alpha\text{-filoporfiryna}}{C_{32}H_{36}N_4O_2} + 2CO_2$$

$$C_{32}H_{36}N_4O_2 + FeCl_3 = \underset{\alpha\text{-filohemina}}{C_{32}H_{34}N_4O_2FeCl} + 2HCl$$

Po takiem ustaleniu zasadniczych wytycznych chemji chlorofilu inni autorowie, zwłaszcza Willstätter i jego uczniowie zajęli się szczegółowem badaniem chlorofilów i jego pochodnych. Przedewszystkiem potwierdzono spostrzeżenia dawniejsze (Hoppe-Seyler, Kohl) że chlorofile zawierają stale magnez i to w postaci organometalicznej. Badania analityczne czystych chlorofilów doprowadziły do wniosku, że są to skomplikowane estry alkoholu metylowego i t. zw. fitolu, ciała bezbarwnego o charakterze trzeciorzędnego alkoholu, o wzorach następujących:

neo chlorofil $(C_{32}H_{30}N_4MgO)(COOCH_3)(COOC_{20}H_{39})$

allo-chlorofil $(C_{32}H_{28}N_4MgO_2)(COOCH_3)(COOC_{20}H_{39})$

Pod wpływem kwasów odszczepia się magnez, przyczem powstają chlorofilany:

neo-chlorofilan $(C_{32}H_{32}N_4O)(COOCH_3)(COOC_{20}H_{39})$

allo-chlorofilan $(C_{32}H_{30}N_4O_2)(COOCH_3)(COOC_{20}H_{39})$

które poddane działaniu środków zmydlających dają obok komponent barwnych alkohol metylowy i fitol $C_{20}H_{39} . OH$.

Niektóre fakty przemawiają za tem, że obok układów estrowych cząsteczki chlorofilów zawierają układy bezwodnikowe (laktamowe por. anhydrofilotaonina), uwidocznione w niżej podanych równaniach odzwierciadlających rozkład chlorofilów pod wpływem alkaljów w temperaturach niskich:

1. $[C_{31}H_{29}N_3Mg](NH . CO)(COOCH_3)(COOC_{20}H_{39}) + 2H_2O =$
neo-chlorofil

$[C_{31}H_{29}N_3Mg](NH . CO)(COOH)(COOH) + CH_3 . OH + C_{20}H_{39} . OH$
neo-alkachlorofil

2. $[C_{32}H_{28}N_4O_2Mg](COOCH_3)(COOC_{20}H_{39}) + 2H_2O =$
$= [C_{32}H_{28}N_4O_2Mg](COOH)_2 + CH_3 . OH + C_{20}H_{39} . OH$
allo-alkachlorofil

Stosowanie długotrwałe alkaljów rozcieńczonych powoduje nietylko zmydlenie (odszczepienie alkoholu metylowego i fitolu) ale też izomeryzację, otrzymuje się zatem *neo-izoalkachlorofil* i *allo-izoalkachlorofil*.

Przemianę alkachlorofilów pod wpływem kwasów odzwierciadlają równania:

$[C_{31}H_{29}N_3Mg](NH . CO)(COOH)_2 + 2HCl = MgCl_2 +$
neo-alkachlorofil

$[C_{32}H_{32}N_4O](COOH)_2$
anhydro-β-filotaonina

$$[C_{32}H_{28}O_2N_4Mg](COOH)_2 + 2HCl = MgCl_2 + [C_{32}H_{30}O_2N_4](COOH)_2$$
allo-alkachlorofil fitorodyna

Wreszcie zarówno anhydro-β-filotaonina jak fitorodyna dają pod wpływem alkaljów w wysokiej temperaturze α-filoporfirynę (por. str. 563), z którą jest izomeryczna β-filoporfiryna otrzymana z filocyjaniny. Podaliśmy tylko najgłówniejsze przemiany dotychczas poznane. Na uwagę zasługuje jeszcze *etioporfiryna* powstająca z porfiryn przez odszczepienie grupy karbonowej:

$$C_{31}H_{35}N_4 . COOH = CO_2 + C_{31}H_{36}N_4.$$
filoporfiryna etioporfiryna.

Budowa chemiczna tej ostatniej zbliżona jest niewątpliwie do budowy komponenty barwnej hemoglobiny (por. str. 561).

Karoten i *ksantofil* są to dwa ciała żółte towarzyszące chlorofilom w liściach. Pierwszy jak wykazały badania Arnauda jest węglowodorem wzoru $C_{40}H_{56}$ a drugi jest produktem utlenienia $C_{40}H_{56}O_2$. Występują one też jako przymieszki barwne tłuszczów zwierzęcych i dlatego noszą też nazwę lipochromów.

III. Enzymy.

Enzymami lub fermentami nieuorganizowanemi nazywamy ciała spotykane w ustrojach roślinnych i zwierzęcych, które oddziaływują na podobieństwo katalizatorów. Powodują one rozkład ciał złożonych na prostsze, przyczem charakter mechanizmu jest przeważnie hydrolityczny. Większość enzymów znanych należy do grupy t. zw. *hydrolaz*. Oprócz tego spotykamy *oksydazy* i *reduktazy* powodujące procesy utleniania i odtleniania i wreszcie *katalazy* i *zymazy*; te ostatnie powodują procesy fermentacyjne, a więc przeobrażanie ciał złożonych na prostsze, przyczem zachodzą więcej skomplikowane przemiany, niedające się ująć li tylko hydrolizą.

Hydrolazy mogą, zależnie od natury ciał które rozkładają, być podzielone na grupy, jak: *karbohydrazy* rozkładające złożone cukry na prostsze; tutaj należą *diastaza*, *maltaza*, *inwertaza*, *laktaza*, *glikozydazy*. i t. p.; rozkładające ciała białkowe *proteazy* jak *pepsyna*, *trypsyna*, *erepsyna*, na peptony, peptydy i aminokwasy; *lipazy* rozkładające tłuszcze na kwasy tłuszczowe i glicerynę, enzymy ścinające białko (*podpuszczkowy*), *karboksylazy*. wydzielające bezwodnik węglowy i t. d. Chemja enzymów jest w samych początkach. Do niedawna przypuszczano, że ciała te są białkami i co do niektórych

pogląd ten jest zdaje się trafny. Pepsynę zaliczono n. p. do gliko-nukleoproteidów. Natomiast najdawniej znany enzym sacharaza (inwertaza) rozkładająca cukier trzcinowy na glikozę i lewulozę okazał się, po oczyszczeniu skrupulatnem, oddzieleniu ciał obcych, ciałem niebiałkowem, niedającem ani odczynów białkowych ani ich produktów rozkładu.

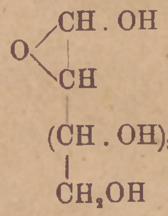
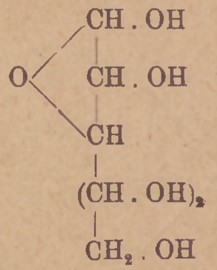
Badanie enzymów dotychczas miało głównie na celu stwierdzenie charakteru reakcyj przez nie powodowanych, przyczem przekonano się, że nietylko analizują ale i syntetyzują; w nowszych czasach staramy się je wyosobnić w stanie czystym, wstępnie do zbadania ich składu.

Niemniej tajemniczą jest sprawa t. zw. *witaminów*, ciał, których ustrój zwierzęcy syntetyzować nie umie, które pobiera z roślin w postaci pokarmu, i które są mu tak nieodzownie potrzebne, że brak ich w pokarmie powoduje uciążliwe choroby (beri-beri, szkorbut, rachitis) i śmierć. O witaminach sądzi się analogicznie jak o enzymach, to jest z przejawów jakie powodować mogą i na tej zasadzie dzieli się na trzy główne grupy, mianowicie antyneurytyczny, antyszkorbutowy i wzrostowy.

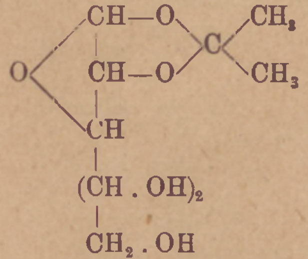
Chemja witaminów jest jeszcze całkiem ciemna, są tylko mniej lub więcej uprawnione przypuszczenia, że znajduje się w nich rdzeń cyklowy zawierający azot, być może pirydynowy.

Uzupełnienia.

Do str. 195 i 202. W związku z poglądami na budowę glikozy przytoczymy jeszcze niektóre spostrzeżenia z ostatnich czasów, które odpowiednio opracowane mogą wyjaśnić niektóre sporne kwestje w dziedzinie chemji cukrów jeszcze istniejące. Zauważono, że glikoza może wytwarzać obok znanych α i β metyloglikozydu jeszcze trzeci metyloglikozyd. Nie otrzymano go dotychczas w stanie dostatecznej czystości; od obu pierwszych izomerów różni się między innemi tem, że znacznie łatwiej odszczepia alkohol metylowy odtwarzając glikozę. Fakt ten niektórzy (Irvine, Patterson 1922) tłumaczą przyjmując iż w γ-metyloglikozie tlen „tlenkowy" umiejscowiony jest inaczej niż w α i β odmianie. Podstawą zaś owego γ-metyloglikozydu ma być nietrwała forma glikozy, w której tlen tlenkowy kojarzy 1 i 2 węgiel lub 1 i 3 węgiel układu heksanowego:

Autorowie angielscy uważają drugi wzór za prawdopodobniejszy z uwagi na fakt, że pierwszy trudniej tłumaczy powstawanie z glikozy związku z acetonem:



Bridel (1923) uważa, że sprawa wymaga dalszych badań.

Do str. 218. Przy badaniu przemian węgli asymetrycznych znaku + na węgle znaku — lub odwrotnie, natrafił Walden na

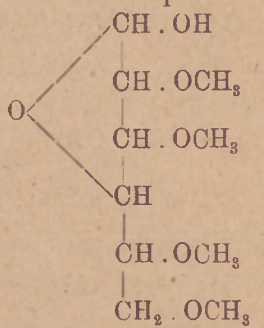
fakty interesujące na które dodatkowo zwracamy uwagę: wychodząc z kwasu l-chlorobursztynowego otrzymał przez działanie wodzianu srebrowego kwas l-jabłkowy, który pod wpływem chlorku fosforowego dał kwas d-chlorobursztynowy; ten zaś pod wpływem wodorotlenku srebrowego przemienił się w kwas d-jabłkowy. Ostatecznie zatem uskuteczniono przemianę odmiany lewej w prawą:

kw. l-chlorobursztynowy   kw. d-jabłkowy.
↓   ↑
kw. l-jabłkowy → (PCl_5) kw. d-chlorobursztynowy

Ponieważ kw. d-jabłkowy pod wpływem chlorku fosforowego daje znów kw. l-chlorobursztynowy, więc nazwano tego rodzaju przemiany *kołowemi*.

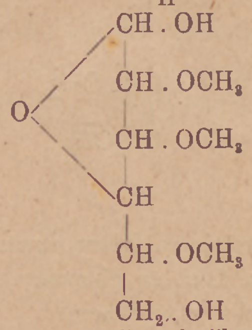
Do str. 226 Nad budową *sacharozy* pracował Haworth z uczniami (1916—1923) opierając się głównie nad wynikami studjów nad metylowanemi heksozami, wykonanemi głównie także przez uczonych angielskich. Purdie, Irvine otrzymali następujące metyloglikozy, których wzory budowy w niektórych przypadkach nie są jeszcze dostatecznie ustalone:

I



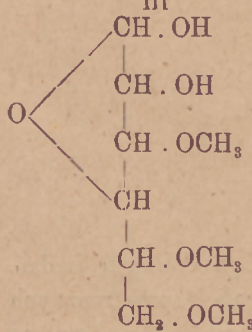
czterometyloglikoza

II

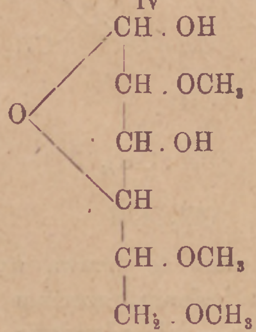


trójmetyloglikoza

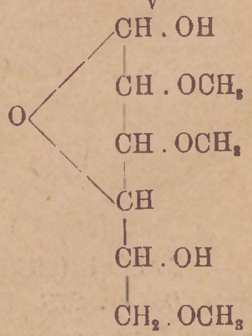
III



IV

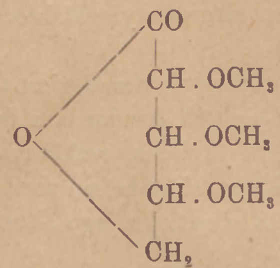


V

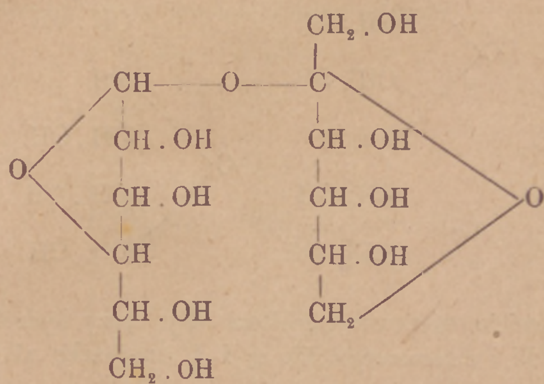


trójmetyloglikozy

Sacharoza również daje się metylować dając ośmiometylosacharozę, która przy rozkładzie hydrolitycznym przemienia się w czterometylofruktozę, ta zaś utleniona przeobraża się w trójmetoksy-walerolakton:

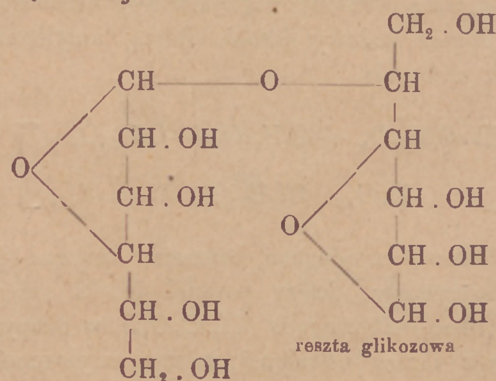


Wobec tego prawdopodobny wydaje się następujący wzór dla sacharozy:



dyskutowane są jednak jeszcze wzory w których reszta fruktuzowa posiada wiązanie „etylenowe“ i „propylenowe“.

Laktobiozę formuje ten sam autor tak:



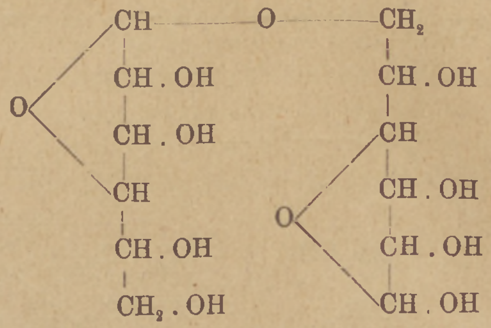
reszta glikozowa

reszta galaktozowa

i opiera się na tem, że cukier mleczny poddany metylowaniu przeobraża się w ośmiometylolaktobiozę, która łatwo odszczepia jedną grupę metylową dając siedmiometylolaktobiozę. Ta zaś hydrolizowana rozkłada się na czterometylogalaktozę i trójmetyloglikozę wzoru V (por. wyżej).

Celobioza (str. 233) ma zupełnie analogiczną budowę jak laktobioza, z tą różnicą, że składa się, jak wiadomo, z dwu cząsteczek glikozy.

Maltoza na zasadzie badania rozkładu jej produktu metylowania, ośmiometylomaltozy, okazała się zbudowaną zgodnie z wzorem podanym na str. 228, a raczej z jego alternatywą niealdehydową:

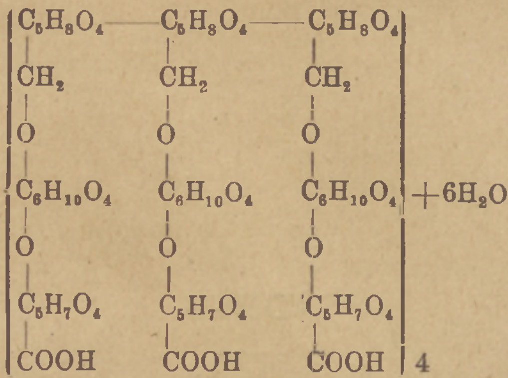


Mianowicie ośmiometylomaltoza daje przy hydrolizie trójmetyloglikozę II i czterometyloglikozę I i cząsteczkę alkoholu metylowego.

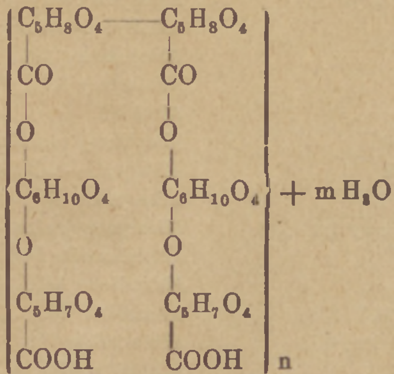
Do str. 230 i 234. Sprawa budowy pektyny została znacznie posunięta naprzód przez prace K. Smoleńskiego. Okazała się przytem nadzwyczajna harmonja poglądów tego uczonego i Syniewskiego dotyczących budowy skrobi. Resztę amylogenową można przedstawić jak następuje:

$$\left[\begin{array}{ccc} \ldots C_6H_{10}O_5 & — C_6H_{10}O_5 & — C_6H_{10}O_5 \ldots \\ | & | & | \\ C_{12}H_{20}O_{10} & C_{12}H_{20}O_{10} & C_{12}H_{20}O_{10} \end{array}\right]$$

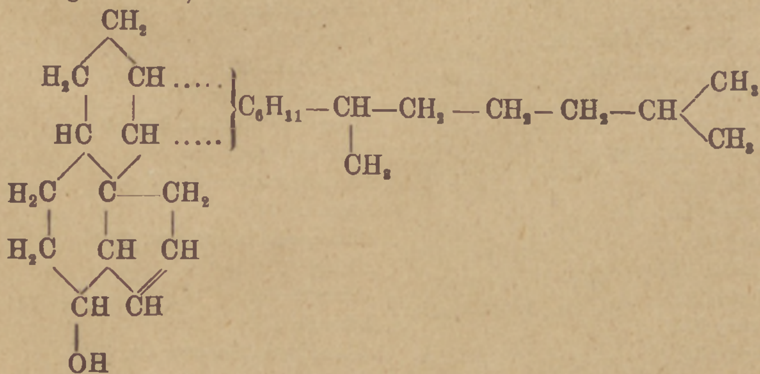
Przez utlenienie amylogenu bromem otrzymał Syniewski kwas amylodekstrynowy, który powstał dzięki przemianie grup aldehydowych reszt maltozowych ($C_{12}H_{20}O_{10}$) w grupy karbonowe. Rozwinięty wzór takiej utlenionej reszty amylogenowej, czterokrotnie powtarzającej się w tym kwasie jest:



Według Smoleńskiego podstawowa substancja pektynowych ciał różni się od kwasu amylodekstrynowego tylko tem, że zamiast układu heksozydowego zawiera heksoronidowy:



Do str. 411. Najnowszy wzór cholesteryny podany przez Windausa (1923) szereguje to ciało wśród pochodnych uwodorodnionego indenu, lub naftalenu:



INDEKS.

Errata.

Str. 22. We wzorze 15 wiersz od góry zamiast CH_{2n+1} czytaj C_nH_{2n+1}.
Str. 25. » » 25 » » » » HC_3 » CH_3.
Str. 208, » 1 od dołu » (XIX z XIV a) czytaj (VIII z XIV a).
Str. 306, » 13 od góry » (str. 259) czytaj (str. 286).
Str. 320, » 7 od dołu we wzorze zamiast $^{O}_{O}{>}CH$ czytaj $^{O}_{O}{>}CH_2$.
Str. 492, » 3 od dołu zamiast autocyjaniny czytaj pelargonidyny.
Str. 495, » 4 od góry » pierwszym czytaj powyższym.
